

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI

**NOUVELLE APPROCHE CHIMIQUE BASÉE SUR LA BIOACCUMULATION DES
RETARDATEURS DE FLAMME POUR IDENTIFIER ET ÉVALUER LA DIÈTE
RÉCENTE DU BÉLUGA DU SAINT-LAURENT (*DELPHINAPTERUS LEUCAS*)**

MÉMOIRE PRÉSENTÉ

dans le cadre du programme de maîtrise en océanographie
en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

PAR

©SOPHIA FERCHIOU

Août 2019

Composition du jury :

Zhe Lu, président du jury, ISMER/UQAR

Jean-Pierre Gagné, directeur de recherche, ISMER/UQAR

Youssef Djibril Soubaneh, codirecteur de recherche, ISMER/UQAR

Richard Saint-Louis, codirecteur de recherche, ISMER/UQAR

Véronique Lesage, examinatrice externe, MPO/IML

Dépôt initial le 12 décembre 2018

Dépôt final le 31 août 2019

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI

Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.

« Le bonheur et la vieillesse se
rencontrent rarement sur la même
tête »

- *Sénèque (60 ap. J.-C.)*

REMERCIEMENTS

Dès mon arrivée à Rimouski, en 2016, je n'avais qu'une vague idée du domaine de l'écotoxicologie aquatique étant donné que mon cursus académique était principalement concentré en biochimie. Le Pr Jean-Pierre Gagné, mon directeur de recherche, m'a alors proposé un projet en lien avec les polluants organiques persistants et le réseau trophique du béluga du Saint-Laurent. Je ne pouvais rêver mieux comme projet ! Je le remercie sincèrement de m'avoir accordé sa confiance dans cette aventure, ainsi que son accueil chaleureux.

J'aimerais également remercier mes co-directeurs, soit le Pr Youssouf Djibril Soubaneh et le Pr Richard Saint-Louis, pour leur aide et leur support. Une maîtrise comporte bien des hauts, mais également quelques bas parfois et si j'ai réussi à tenir le coup dans cette montagne russe académique, c'est en grande part grâce à mon équipe de direction. Je les remercie du fond du coeur pour leurs précieux conseils et commentaires constructifs.

Je remercie également le Dr Michel Lebeuf du Ministère canadien des Pêches et des Océans pour le partage des bases de données et de son aide durant le projet.

Je tiens à remercier Dr Alain Caron qui était toujours là en cas de pépins et de sa grande patience pour répondre à toutes mes interrogations.

Je remercie le personnel technique de l'ISMER, soit Dominique Lavallée, Mélanie Simard, Pascal Rioux et Marie-Ève Anglehart, pour leur aide et leur présence durant mes manipulations en laboratoire.

Je remercie aussi le laboratoire de Jonathan Verreault et sa technicienne de laboratoire, L. Yang, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire à l'Université du Québec à Montréal (UQÀM) en septembre 2017 et qui ont pris le temps de me former sur l'extraction des retardateurs de flamme dans les tissus organiques des mammifères marins.

Je remerci le Dr Véronique Lesage du Ministère canadien des Pêches et des Océans,

ainsi que le Pr Zhe Lu d'avoir accepté de faire partie du jury d'évaluation et de leurs commentaires constructifs.

Je remercie également l'équipe du Parc marin du Saguenay Saint-Laurent (PMSSL) pour m'avoir permis de réaliser un stage sur l'observation des bélugas et des autres cétacés dans l'embouchure du Saguenay (Pointe-Noire) en juin 2018. Je les remercie aussi pour m'avoir permis de découvrir la ville de Tadoussac entre les heures de travail, ainsi que les nombreux BELU-LOVE réalisés autour d'une bière.

Je tiens à remercier WWF-Canada, l'ISMER, Québec-Océan et le FRQNT pour le soutien financier. Je remercie aussi l'ISMER, l'UQAR et Québec-Océan de m'avoir permis de m'impliquer dans diverses associations et activités, ainsi que de m'avoir permis de représenter les étudiants (CPO, RÉVUS, NEMO...).

Je remercie aussi ma famille pour leur soutien inestimable et, ce malgré la distance qui nous sépare. Merci de m'avoir toujours encouragée à persévérer peu importe les embûches. Je ne serai pas là où je suis sans vous. C'est quand la distance s'impose que l'amour transparaît le plus !

Je remercie également mes amis (de l'autre côté de la passerelle ou pas) pour leur présence, leur écoute et surtout leur rire contagieux. Sans vous, mon expérience à l'UQAR/ISMER n'aurait pas été pareille !

RÉSUMÉ

Malgré l'interdiction de la chasse, depuis 1979, la population du béluga du Saint-Laurent (*Delphinapterus leucas*) ne parvient pas à se rétablir. Au contraire, on remarque un taux de mortalité élevé depuis les dernières années surtout en ce qui a trait aux nouveau-nés. Un des facteurs pouvant contribuer à cette mortalité élevée est la contamination par les polluants organiques persistants (POP) qui peuvent avoir des effets indésirables sur les mammifères marins. Les polybromodiphényléthers (PBDE) ont été utilisés comme retardateurs de flamme jusqu'à leur bannissement en 2008. Ces composés sont persistants et possèdent une grande hydrophobicité. Certains congénères des PBDE ont pu se bioaccumuler dans les tissus riches en lipides d'organismes marins. Durant les années 1990, les concentrations en PBDE (comme contaminants émergents) ont augmenté de manière importante dans les tissus adipeux des bélugas et ces teneurs sont demeurées élevées jusqu'en 2014. Certaines proies de la diète du béluga pourraient représenter la principale voie de transfert des contaminants au béluga. Toutefois, peu d'informations sont disponibles sur les proies pouvant constituer une source importante de contamination pour ce mammifère marin. La première étude à documenter les contenus stomacaux de bélugas chassés remonte en 1946. Certaines approches indirectes ont été développées afin de déterminer la diète récente du béluga, mais aucune étude n'a utilisé jusqu'à présent les PBDE comme traceurs chimiques. Dans cette étude, la quantification des onze congénères des PBDE présents dans les tissus des bélugas (n=22) et des proies potentielles, entre 1999 et 2003, a permis de développer une approche basée sur les ratios des congénères de PBDE afin d'identifier les proies les plus importantes dans la diète récente du béluga et d'évaluer leur rôle comme vecteur de transfert de contamination. Cette nouvelle approche indirecte est basée sur des analyses statistiques multivariées. Les données du phoque commun (*Phoca vitulina concolor*) (n=8) ont servies à tester l'approche établie. Les résultats obtenus montrent que les proies les plus importantes pour les bélugas mâles et femelles sont la morue (*Gadus morhua*), le lançon (*Ammodytes americanus*) et le capelan (*Mallotus villosus*). Toutefois, ce sont la morue et le sébaste (*Sebastes mentella*) qui représentent les principaux vecteurs de contamination du mammifère marin. L'établissement de cette nouvelle approche pourra servir d'outil supplémentaire afin de mieux comprendre la diète récente d'un prédateur dans un réseau trophique donné à l'aide de contaminants émergents.

Mots clés : Bélugas, polybromodiphényléthers, diète, traceurs isotopiques, vecteurs de contamination, modèle

ABSTRACT

Recently, there has been concern over the decline of the St. Lawrence Estuary (SLE) beluga whale (*Delphinapterus leucas*) population. The mortality has increased since 2012 especially for newborn calves. Several threats have been suggested to explain the lack of recovery of the population. Contamination by food uptake represents one of the major threats of death for beluga whales. The high presence of bioaccumulative and toxic chemical including persistent organic pollutants (POPs), such as polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), in the SLE food web may cause long-term adverse effects on marine mammals. In fact, in the 1990s, the PBDE concentrations have been increased significantly in SLE beluga whales and remained high until 2014. Unfortunately, little is known about the diet of SLE belugas. The last direct approach study on stomach contents was conducted in 1940s. Indirect approaches have been developed to assess the diet of marine mammals such as beluga whales. Nonetheless, these different approaches remain incomplete. In order to better understand the diet of SLE beluga whales, we examined the ratios of PBDE congeners as dietary assessment tools and developed a multivariate statistical approach based on PBDEs in samples of seven potential prey species sampled in the Estuary and the Gulf of St. Lawrence. We also used data on harbour seals (*Phoca vitulina concolor*) to test the approach. All the samples analyzed were collected from 1999 to 2003 in the SLE. The results indicate that the main prey of SLE beluga whales is capelin (*Mallotus villosus*), sand lance (*Ammodytes americanus*) and cod (*Gadus morhua*). We also examined the main vectors of contamination for marine mammals. The results show that redfish (*Sebastes mentella*) and cod represent high vectors of contamination for both female and male beluga whales. The new procedure will be useful in order to identify the main prey and/or vectors of contamination of a predator by using the emerging pollutants in the environment.

Keywords : Beluga whales, PBDEs, diet, isotopic tracers, vectors of contamination, food web model

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	vi
RÉSUMÉ	viii
ABSTRACT	ix
TABLE DES MATIÈRES	x
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES FIGURES	xiv
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xvi
LISTE DES SYMBOLES	xviii
CHAPITRE I	
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1.1 Situation du béluga du Saint-Laurent et de son réseau trophique	1
1.2 Méthodes indirectes	7
1.3 Les polybromodiphényléthers (PBDE)	11
1.4 Problématique	20
1.5 Objectifs	22
1.6 Méthodologie	23
1.7 Contributions originales	26
CHAPITRE II	
DÉVELOPPEMENT D'UNE APPROCHE BASÉE SUR LA CONTAMINATION PAR LES PBDE POUR MIEUX CIBLER LES PRINCIPALES PROIES DE LA DIÈTE RÉCENTE DU BÉLUGA DU SAINT-LAURENT (<i>DELPHINAPTERUS LEUCAS</i>)	27
2.1 Résumé	28
2.2 Congener ratios of persistent pollutants as chemical tracers in the diet of a marine mammal assessment. The case of the beluga whale (<i>Delphinapterus</i> <i>leucas</i>) in St. Lawrence Estuary (SLE)	29
2.3 Abstract	29
2.4 Introduction	30
2.5 Material and methods	33

2.5.1	<i>Sampling</i>	33
2.5.2	<i>Chemical analysis</i>	34
2.5.3	<i>Quality assurance and quality control (QA/QC)</i>	36
2.5.4	<i>Stable isotopes analysis and trophic position calculations</i>	37
2.5.5	<i>Data analysis</i>	38
2.6	Results	40
2.6.1	<i>Comparison of PBDE concentrations between species</i>	40
2.6.2	<i>Food-web between species</i>	40
2.7	Discussion	48
2.7.1	<i>Food-web between species</i>	48
2.7.2	<i>Behavioural ecology of marine mammals</i>	51
2.8	Conclusion	53
2.9	Acknowledgments	54
CHAPITRE III		
DÉTERMINATION DES PRINCIPAUX VECTEURS DE CONTAMINATION CHIMIQUE DU BÉLUGA DU SAINT-LAURENT (<i>DELPHINAPTERUS LEUCAS</i>) : UNE APPROCHE BASÉE SUR LES RATIOS DES CONGÉNÈRES DE PBDE		
3.1	Résumé	56
3.2	Determination of the main vectors of contamination for the St. Lawrence Estuary beluga whale (<i>Delphinapterus leucas</i>) : An approach based on PBDE congener ratios	57
3.3	Abstract	57
3.4	Introduction	58
3.5	Material and methods	60
3.5.1	<i>Data source</i>	60
3.5.2	<i>Data Analysis</i>	61
3.6	Results	63
3.6.1	<i>Trophic position</i>	63

3.6.2	<i>Characterization of the main vectors of contamination for marine mammals</i>	64
3.7	Discussion	69
3.7.1	<i>Main vectors of contamination</i>	69
3.8	Conclusion	71
3.9	Acknowledgments	71
CHAPITRE IV		
	CONCLUSION GÉNÉRALE	72
	RÉFÉRENCES	76

LISTE DES TABLEAUX

1	Mean and standard error values (\pm SEM) for age, isotopic signatures ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$), lipid content (%) and trophic position of species	35
2	Mean and standard error values (\pm SEM) for PBDE congeners content (pg/g w.w.) of organism samples.	43
3	Results of perANOVA <i>post-hoc</i> pairwise comparisons on the composition of PBDE ratios in prey and marine mammals.	44
4	Similarity percentage analysis (SIMPER) identifying which PBDE congener ratios contribute to the differences recorded between prey and beluga or harbour seals, and between male and female beluga whales. The cumulative (Cum.%) and the individual (Ind.%) contributions are shown.	45
5	BMF_{TP} , occurrence and trophic position (TP) (\pm SEM) of the potential prey .	63
6	Relative contribution of axis across all models using permutation tests. The <i>pseudo-F</i> and the <i>p-value</i> are shown.	66
7	Relative contribution of terms across all models using permutation tests. The <i>pseudo-F</i> and the <i>p-value</i> are shown for each set of explanatory variables separately.	67
8	Habitudes alimentaires et comportementales des proies potentielles étudiées .	94
9	Trophic magnification factors (TMFs) for PBDE congeners and $\sum PBDEs$. .	98

LISTE DES FIGURES

1	L’habitat essentiel de la population du béluga du Saint-Laurent. Le territoire s’étend des battures aux Loups Marins jusque dans le Saguenay et inclut la portion sud de l’estuaire au large de Saint-Simon (MPO (2012)).	2
2	Une femelle béluga adulte en compagnie de trois juvéniles en alimentation dans l’embouchure du Saguenay. Photo prise par Yannick Lapointe en 2017 à Pointe-Noire (Baie Sainte-Catherine).	3
3	Un chasseur, à Pointe-Lebel, harponnant un béluga gravement blessé afin d’empêcher que l’animal ne s’enfonce dans l’eau. Une bouée est attachée au harpon à l’aide d’une corde (Vladykov, 1944).	4
4	Réseau trophique de certaines proies potentielles du béluga du Saint-Laurent (Liste des proies : Annexe I p 94). Les individus présentés sont considérés comme étant au stade adulte.	8
5	Structure chimique des polybromodiphényléthers (PBDE) (Lebeuf, 2009). Les chiffres identifient les atomes de carbone des cycles aromatiques où les atomes de brome peuvent être liés.	13
6	Modèle de la biotransformation des polybromodiphényléthers (PBDE) chez les mammifères. (Figure adaptée d’Environnement Canada (2009a))	15
7	Les principaux tests statistiques permettant de répondre aux objectifs spécifiques de l’étude.	24
8	Map showing sites where samples were collected from stranded belugas (green triangles), harbour seals (red square) and potential prey (blue circles). SLE is the St. Lawrence Estuary ; SR is the Saguenay River; GSL is the Gulf of St. Lawrence.	34
9	PBDE concentrations (pg/g w.w.) (\pm SEM) in species.	41
10	The profiles of eleven PBDE congener contributions (%) in marine mammals, potential prey and PBDE commercial mixture indicated by colors. The commercial mixture, Bromkal 70-5DE, has been added allowing a better comparison with the marine organisms.	43
11	Principal coordinates analysis (PCoA) based on the PBDE congener ratios (n=66) in potential prey and marine mammals. Values on axes indicate the percentage of variance explained in each axis	44

12	Potential prey with the most similar PBDE congener ratios with the harbour seals (A), the female beluga whales (B) and the male beluga whales (C). . . .	46
13	Visualization of intersecting sets between harbour seals (A), female beluga whales (B) and male beluga whales (C) and their potential prey. The vertical bars represent the total of intersections between potential prey groups while the horizontal bars encode the number of similar PBDE congener ratios. The combinations that contribute the most to PBDE congener interactions are highlighted in red and blue.	47
14	Nitrogen isotopic signatures ($\delta^{15}N$) of organisms. Trophic position (TP) was calculated from the stable nitrogen isotope values (‰) of potential prey and marine mammals. Particulate organic matter served as baseline (TP=1) of the food web. Each dot represents the $\delta^{15}N$ values of individuals and the filled squares represent the functional species group mean (\pm SEM). Separating dotted lines are placed between different trophic groups of species.	64
15	Biplot of distance-based redundancy analysis (dbRDA) showing the variation of PBDE ratios in female (A) and male (B) beluga whales, harbour seals (C) and the potential prey. The DISTLM allows to quantify the variation explained by each explanatory variables. Vectors length is proportional to their contribution to the total variation.	65
16	Trophic structure of St. Lawrence Estuary food web as determined from $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$ values (\pm SEM) among the different species.	95
17	Modèle toxicocinétique à base physiologique des PBDE chez les bélugas à cinq compartiments (foie, masse adipeuse, tissu mammaire et autres tissus). L'élimination des congénères de PBDE via la lactation chez les femelles bélugas est représentée en rose. La figure a été adaptée de Redding et al. (2008) et de Hickie et al. (1999).	96

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BDE : Bromodiphenylether

BMF_{TP} : Biomagnification Factor

COSEPAC : Comité sur la Situation des Espèces en Péril au Canada

COSEWIC : Committee on the Status of Endangered Wildlife in Canada

DCM : Dichloromethane

dbRDA : Distance-Based Redundancy Analysis

ESL : Estuaire du Saint-Laurent

FET : Facteur d'Enrichissement Trophique

GC/MS : Gas-Chromatography/Mass-Spectrometry

GLGs : Growth Layer Groups

GPC : Gel-Permeation Chromatography

K_{ow} : Octanol/Water partition Coefficient (Ang); Coefficient de partage Octanol/Eau (Fr)

LOQ : Limits Of Quantification

MOP : Matière Organique Particulaire

PBDE(s) : Polybromodiphenylethers

PCoA : Principal Coordinates Analysis

perANOVA : Permutational Analysis of Variance

POM : Particulate Organic Matter

POP(s) : Persistent Organic Pollutant (Ang); Polluant Organique Persistant (Fr)

PT : Position Trophique

RRF : Relative Response Factor

RSD : Relative Standard Deviation

SARA : Species at Risk Act

SIMPER : Similarity Percentage Analysis

SLE : St. Lawrence Estuary

TCPP : Tris (2-chloro-1-methylethyl) Phosphate

TP : Trophic Position

LISTE DES SYMBOLES

$\delta^{13}C$: Déviation du rapport isotopique $^{13}C/^{12}C$ pour le carbone

$\delta^{15}N$: Déviation du rapport isotopique $^{15}N/^{14}N$ pour l'azote

$\sum_{11} PBDE$: La somme de 11 congénères de PBDE

CHAPITRE I

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 Situation du béluga du Saint-Laurent et de son réseau trophique

Le béluga (*Delphinapterus leucas*) appelé auparavant marsouin blanc (Vladykov, 1944) est un odontocète (cétacé à dents) de taille moyenne qui occupe la région circumpolaire (Lentfer, 1988; Stewart and Stewart, 1989). C'est une espèce de cétacé adaptée pour les eaux arctiques et sub-arctiques qui se caractérise par son absence de nageoire dorsale, sa peau épaisse et blanchâtre et ses migrations annuelles qui varient entre les populations en fonction du couvert de glace. La population mondiale de bélugas est divisée en 29 sous-populations dispersées dans les eaux de l'Alaska, du Canada, du Groenland, de la Norvège et de la Russie (Perrin et al., 2009). La population des bélugas de l'estuaire du Saint-Laurent (ESL) est la population vivant géographiquement la plus au Sud. Cette population est également distincte d'un point de vue génétique des sept autres populations de bélugas retrouvées dans les eaux canadiennes (De March et al., 2002; De March and Postma, 2003; COSEPAC, 2014). Elle possède un haplotype unique et contient un autre groupe de gènes qu'elle partage exclusivement avec les bélugas de l'est de la baie d'Hudson (De March and Postma, 2003).

L'origine de la population des bélugas dans l'ESL remonterait à la dernière période glaciaire. À la fin de cette ère, le climat s'est réchauffé permettant l'apparition de la mer de Champlain. Ceci a créé un milieu propice pour quelques espèces de cétacés qui s'y sont établies, dont le béluga de l'ESL, expliquant son isolement. Malgré que les connaissances sur l'habitat essentiel du béluga de l'ESL (Fig. 1) se limitent surtout à la période estivale, cette population demeurerait annuellement dans l'écosystème du Saint-Laurent (Michaud, 1990; Mosnier et al., 2016).

Les individus forment différents groupes sociaux en fonction de leur âge et de leur sexe.

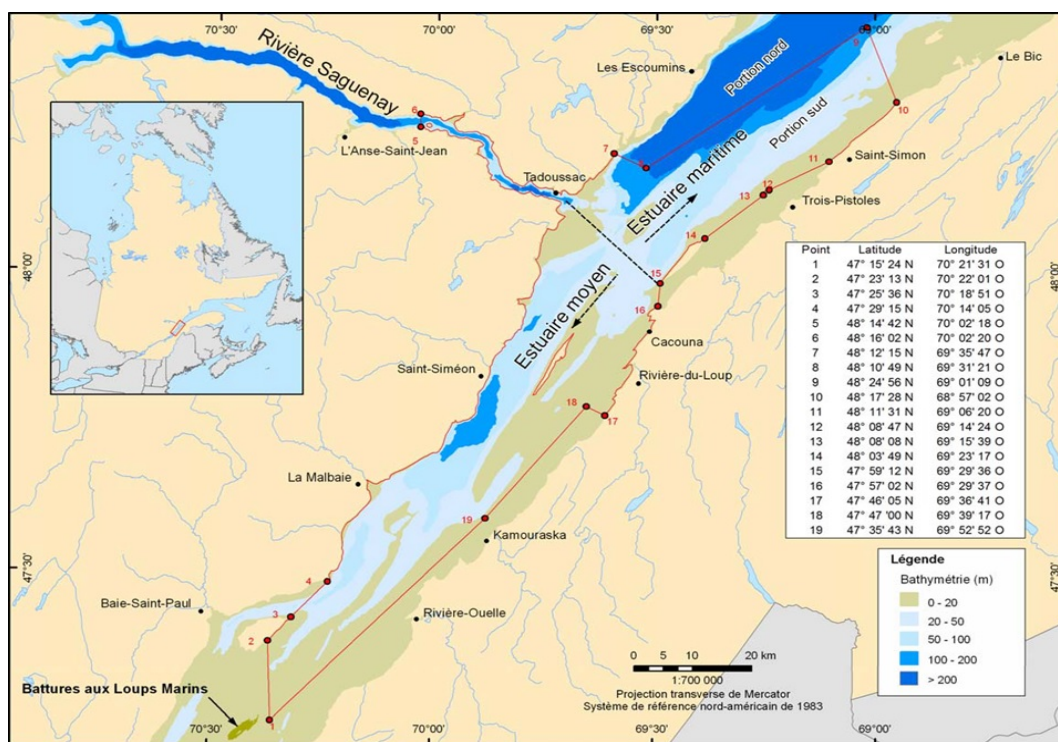


FIGURE 1: L'habitat essentiel de la population du béluga du Saint-Laurent. Le territoire s'étend des battures aux Loups Marins jusque dans le Saguenay et inclut la portion sud de l'estuaire au large de Saint-Simon (MPO (2012)).

Ces troupes fréquentent différents secteurs de l'ESL durant la période estivale (Michaud, 1993, 2005). Durant l'été, les femelles et les nouveau-nés occupent surtout l'estuaire moyen du Saint-Laurent en amont de l'embouchure du Saguenay où l'on retrouve un mélange d'eau douce et d'eau salée. Les mâles se retrouvent surtout dans l'estuaire maritime où l'on trouve des eaux froides et marines en aval de l'embouchure du Saguenay (Michaud, 1993). Les mâles adultes chasseraient en eaux plus profondes que les femelles. Cette différence dans le comportement alimentaire entre les sexes a déjà été observé chez certaines populations de bélugas en Arctique (Loseto et al., 2009). Toutefois, l'importance de l'embouchure du Saguenay comme aire d'alimentation pour les femelles et les mâles a pu être validée depuis les dernières années (Fig. 2) (Conversano, 2013). Ceci peut être expliqué par la présence de processus océanographiques (remontées d'eaux froides, formation de fronts, etc.) qui favo-



FIGURE 2: Une femelle béluga adulte en compagnie de trois juvéniles en alimentation dans l’embouchure du Saguenay. Photo prise par Yannick Lapointe en 2017 à Pointe-Noire (Baie Sainte-Catherine).

risent une agrégation importante de proies pélagiques comme le capelan (Marchand et al., 1999; Saucier and Chassé, 2000). Hors de la période estivale, des observations aériennes ont rapporté que les bélugas effectueraient de courtes migrations vers le golfe du Saint-Laurent en automne et en hiver. Certains individus ont même déjà été aperçus dans le sud du golfe près de l’Île-du-Prince-Édouard ou de la Nouvelle-Écosse au printemps et vers le début de l’été (Mosnier et al., 2010).

Vers la fin du XIXe siècle, la population de bélugas de l’ESL comptait entre 7800 et 10100 individus (Reeves and Mitchell, 1984). À partir de 1880, la population a été chassée de manière intensive pour son huile, sa peau et sa viande (Fig. 3) (Vladykov, 1944, 1946). De plus, dans les années 1930, par crainte que le béluga face pression sur les pêches de poissons commerciaux dont la morue et le saumon, les autorités du Département des Pêcheries Maritimes de Québec accordaient une prime de 15\$ par nageoire caudale de béluga remise à un représentant du ministère. Dû à la chasse commerciale intensive et sportive jusqu’à la fin des années 1970, la population de bélugas de l’ESL s’est effondrée à environ 1000 individus

(MPO, 2007a; COSEPAC, 2014). Ce déclin marqué de la population de bélugas, ainsi que le rétrécissement de leur aire de répartition ont mené à l'interdiction officielle de la chasse en 1979 en vertu de la *Loi fédérale sur les pêcheries*. Malgré cette interdiction de la chasse depuis 40 ans, la population de bélugas du Saint-Laurent n'augmente pas. La population actuelle compterait environ 900 individus et des données suggèrent que cette dernière continue de diminuer (Mosnier et al., 2015). En conséquence du déclin important de la population, le béluga de l'ESL a été désigné comme étant une espèce menacée en 2004 par le Comité sur la Situation des Espèces en Péril au Canada (COSEPAC). Ainsi, des stratégies de conservation ont été mises en place étant donné le petit effectif et la faible diversité génétique de la population (MPO, 2012; COSEPAC, 2014). Suite à une réévaluation de son statut en 2014, la population est désormais considérée comme une espèce en voie de disparition (COSEPAC, 2014). Également, depuis 2017, l'habitat essentiel de cette espèce (Fig. 1) a été incluse dans la *Loi sur les Espèces en Péril*.

L'absence de rétablissement de la population de bélugas de l'ESL peut être liée à un



FIGURE 3: Un chasseur, à Pointe-Lebel, harponnant un béluga gravement blessé afin d'empêcher que l'animal ne s'enfonce dans l'eau. Une bouée est attachée au harpon à l'aide d'une corde (Vladykov, 1944).

manque de recrutement (Hammill et al., 2007; Mosnier et al., 2015). Ce faible recrutement peut être relié à des causes et des facteurs qui viennent affecter la condition physique ou la santé du béluga (Martineau et al., 1986, 1988, 1994; Lair et al., 2016). Ces causes et ces facteurs possibles du non-rétablissement de la population incluent, entre autres, la pollution sonore qui perturbe les comportements, la pollution chimique qui peut affecter le système immunitaire ou encore le manque possible de ressources alimentaires (Hammill et al., 2007). Des causes de mortalité ont également été documentées et décelées chez les bélugas de l'ESL. Elles incluent, entre autres, les collisions avec les navires, les infections bactériennes et/ou parasitaires et les complications lors ou après l'accouchement (Lair et al., 2016). Par ailleurs, depuis 2008, on observe un taux de mortalité anormalement élevé chez les femelles et les veaux affaiblissant davantage le recrutement de la population (Lesage et al., 2014). La période de gestation chez la femelle est d'environ 14 mois et il n'y a qu'un seul nouveau-né par portée à tous les trois ans environ (Vladykov, 1944; Sergeant, 1973; Béland et al., 1992). De plus, la maturité sexuelle est atteinte lorsque les individus femelles ont entre 8 et 14 ans et lorsque les individus mâles ont entre 12 et 14 ans (Sergeant, 1973; Heide-Jørgensen and Teilmann, 1994; Williams et al., 2017). En outre, certains mammifères marins comme le narval (*Monodon monoceros*), le globicéphale du Pacifique (*Globicephala macrorhynchus*) et le béluga ont, à un certain stade de leur vie, un ralentissement de leur capacité reproductive avant de cesser complètement (Ellis et al., 2018).

Il est suggéré que l'exposition chronique à des rejets anthropiques, dont les polluants organiques persistants (POP), vient jouer de manière importante sur les causes de mortalité. Les contaminants peuvent agir directement et/ou indirectement sur la mortalité des bélugas en affaiblissant, par exemple, leur système immunitaire. Martineau et al. (2002) ont d'ailleurs noté que le taux de cancers rapporté annuellement chez les bélugas de l'ESL est nettement plus élevé que chez les autres espèces de cétacés. La plupart des contaminants retrouvés dans l'ESL proviennent principalement des apports en eau douce de zones urbaines et agricoles du fleuve Saint-Laurent et de la rivière du Saguenay (BIOREX, 1999). Ces apports fluviaux contiennent aussi les eaux usées de secteurs industriels et résidentiels. Une part des contami-

nants organiques volatils présents dans l'ESL provient des apports atmosphériques (Gouteux et al., 2003). Cette pollution chimique des eaux de l'ESL vient contaminer le réseau trophique du béluga (Martineau et al., 1987). Certains polluants comme les POP peuvent alors se bioaccumuler chez le béluga via son alimentation. Ainsi, certaines proies de la diète du béluga ont des teneurs en contaminants plus élevées et ces proies représentent la principale voie de transfert des contaminants au béluga. Étant donné les migrations restreintes du béluga dans le Saint-Laurent combinées à sa longévité importante, qui est estimée en moyenne entre 30 et 60 ans (Mosnier et al., 2010; MPO, 2012), cette bioaccumulation de polluants chimiques via le réseau trophique représente une sérieuse menace pour la population.

Le réseau trophique du béluga du Saint-Laurent est complexe compte tenu de sa diète variée et des multiples interactions trophiques caractérisant ses proies potentielles (Fig. 4; Annexe I p 94). La diète du béluga de l'ESL a été documentée pour la première fois vers la fin des années 30 par Vladykov qui a étudié directement les contenus stomacaux de bélugas chassés (Vladykov, 1946). Les principales proies identifiées par Vladykov dans le tractus digestif des bélugas de l'ESL étaient des décapodes, du calmar (*Illex illecebrosus*), du lançon (*Ammodytes americanus*), des vers marins (*Alitta virens*), du capelan (*Mallotus villosus*), de la morue (*Gadus morhua* ou *Gadus ogac*), du crapaud de mer (*Gymnocanthus tricuspis*) et du poulamon (*Microgadus tomcod*). D'autres poissons en quantités moins importantes ont été retrouvés dans les contenus stomacaux. C'est le cas du hareng (*Clupea harengus*), de l'anguille (*Zoarces anguillaris*) ou encore de l'éperlan (*Osmerus mordax*). Toutefois, leur faible occurrence peut être expliquée par la période d'étude qui était limitée de juin à septembre.

Déjà à cette époque, Vladykov (1946) avait observé des variations interindividuelles et régionales dans l'alimentation du béluga. Vladykov a pu observer que les femelles et les jeunes bélugas semblaient avoir une préférence pour les crevettes et les petits poissons fourrages comme le lançon et le capelan. Quant aux mâles, ils semblaient, en plus des petits poissons, s'alimenter de plus gros organismes comme la morue. Vladykov avait également remarqué que l'alimentation des bélugas variait en fonction des saisons. Par exemple, le ca-

pelan était plus présent en juin et en juillet dans les estomacs analysés que le lançon et inversement en août et en septembre. Certains avaient déjà observé, à cette époque, que le béluga était incapable d'avalier des poissons de grande taille et que leur estomac ne pouvait renfermer plus de 22kg de nourriture (Arsenyev, 1939; Vladykov, 1946). La méthode d'identification directe utilisée par Vladykov comporte plusieurs limites. Lorsque le béluga est effrayé et/ou poursuivi par une embarcation motorisée, il régurgite sa nourriture. Ainsi, une proportion importante des bélugas chassés présentaient un estomac vide. La période d'étude était limitée aux saisons où le couvert de glace était absent. Ainsi, aucune analyse des contenus stomacaux récupérés n'a été effectuée durant l'hiver. De plus, l'étude était limitée dans la région de la Péninsule Manicouagan. Il est également difficile d'identifier les proies qui ont été digérées (Vladykov, 1946). Pour les petites proies (e.g. capelans), la digestion des pièces se fera plus rapidement que pour les plus grosses proies (e.g. morues) (Vladykov, 1946). Enfin, plus de 70 années se sont écoulées depuis cette étude et plusieurs changements dans l'ESL ont dû apporter d'importantes modifications dans la diète récente du béluga. Par exemple, il y a plusieurs années, on notait un effondrement dans certains stocks de poissons de fond tels que ceux du sébaste ou encore de la morue franche (COSEWIC, 2005; DFO, 2017b). Également, le rétrécissement du couvert de glace dans l'ESL, depuis plusieurs périodes hivernales, peut modifier la répartition des ressources alimentaires du béluga. Le bloom algal sous le couvert glaciaire vient attirer le zooplancton, ainsi que les poissons planctonivores qui peuvent faire partie de l'alimentation et/ou de la chaîne alimentaire du béluga (Bluhm and Gradinger, 2008; Plourde et al., 2014). Le béluga est une espèce opportuniste et a donc un régime alimentaire diversifié (Hickie et al., 2000). Ce comportement alimentaire peut venir jouer de manière importante sur la variation de la diète du cétacé sur une longue période de temps.

1.2 Méthodes indirectes

Depuis quelques années, certaines approches indirectes ont été développées afin de mieux comprendre la diète récente du béluga. Une de ces méthodes consiste à analyser les

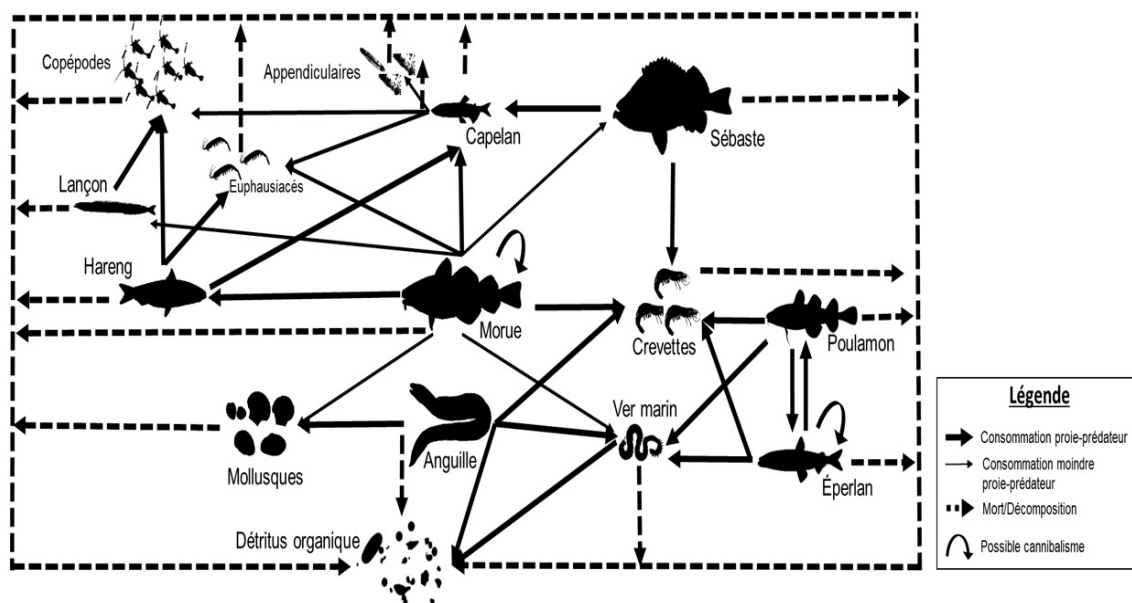


FIGURE 4: Réseau trophique de certaines proies potentielles du béluga du Saint-Laurent (Liste des proies : Annexe I p 94). Les individus présentés sont considérés comme étant au stade adulte.

isotopes stables (carbone, azote et strontium) dans les tissus des bélugas et des proies potentielles (Lesage et al., 2001; Lesage, 2014; Nelson et al., 2018). Les fractions isotopiques plus légères seront préférentiellement utilisées dans les différentes réactions biochimiques (e.g. synthèse des tissus). Ce fractionnement isotopique permet l'accumulation d'isotopes plus lourds au sein des organismes (Tieszen et al., 1983; Post, 2002). Ces isotopes plus lourds permettent de refléter non seulement ce qui est ingéré, mais surtout ce qui est assimilé. Selon les tissus choisis, il est possible d'examiner ce qui est intégré sur une période plus ou moins longue dépendamment du métabolisme du tissu.

L'analyse isotopique de leurs tissus et celle de leurs proies permet de fournir des informations sur leur diète (Lesage, 2014). La signature du carbone ($\delta^{13}C$) est mieux adaptée pour suivre les sources de carbone (benthique, pélagique, eau douce vs eau salée, hauturier vs côtier). Toutefois, la signature en carbone peut varier selon les espèces et le niveau trophique.

La signature de l'azote ($\delta^{15}N$) a un enrichissement trophique plus important en général que la $\delta^{13}C$ et est utilisée comme traceur du niveau trophique. Les signatures isotopiques sont également de bons indicateurs de la position trophique (PT) des organismes (Eq. 1.1 et 1.2) (Hobson and Welch, 1992; Lesage et al., 2001; RECORD, 2011). La PT permet de mieux cerner l'alimentation d'un organisme étudié ainsi que les interactions dans son réseau trophique (Vander Zanden and Rasmussen, 1996; Post, 2002; Hussey et al., 2014). Dans les modèles isotopiques (Éq. 1.1 et 1.2), la PT des proies (PT_{proie}) et celle des mammifères marins ($PT_{mammifères}$) sont calculées à partir de la signature isotopique en azote d'un organisme ($\delta^{15}N_{org}$), de la plus petite $\delta^{15}N$ du réseau trophique étudié, soit la matière organique particulaire ou MOP ($\delta^{15}N_{base}$) et du facteur d'enrichissement trophique dans les tissus analysés des proies et des mammifères marins (FET et FET_{mmt}). Ainsi, cet outil a permis d'observer une variation interindividuelle chez le béluga de l'ESL en ce qui concerne leur niveau trophique (Lesage et al., 2001; Lesage, 2014). Cette variabilité pourrait être reliée par leurs différentes zones d'occupation.

$$PT_{proie} = 1 + \frac{(\delta^{15}N_{org} - \delta^{15}N_{base})}{FET} \quad (1.1)$$

$$PT_{mammifères} = 2 + \frac{(\delta^{15}N_{org} - \delta^{15}N_{base} - FET_{mmt})}{FET} \quad (1.2)$$

Toutefois, l'utilisation des isotopes stables reste limitée dans sa capacité à évaluer la contribution et la distribution des proies dans la diète du béluga. Les ratios isotopiques basés sur le ^{13}C et le ^{15}N de certaines proies potentielles peuvent être similaires dû aux variations importantes du ^{13}C (Lesage et al., 2001). Le facteur d'enrichissement du $\delta^{13}C$ dans un organisme est beaucoup plus faible que celui de $\delta^{15}N$ (Bocherens, 1999; RECORD, 2011). Ceci est attribué à la différence cinétique de la synthèse des lipides par rapport à celle des protéines et à l'oxydation des lipides (DeNiro and Epstein, 1977; Tieszen et al., 1983). La signature du $\delta^{13}C$ sera grandement influencée par la quantité de lipides contenus dans le tissu musculaire.

Il existe également une variabilité spatio-temporelle et interindividuelle dans les ratios isotopiques dues entre autres à la ségrégation selon l'âge et le sexe, ainsi que le métabolisme des individus (Lesage et al., 2001; Syvaranta and Jones, 2009; Lesage, 2014). Toutefois, l'utilisation des signatures isotopiques a grandement contribué à la détermination de la diète des organismes dont les mammifères marins (Crawford et al., 2008; Lesage, 2014).

Une autre méthode indirecte consiste à analyser les acides gras contenus dans la couche interne du pannicule adipeux des bélugas et, par la suite, de comparer qualitativement et quantitativement ces acides gras à ceux retrouvés dans leurs proies potentielles (Budge et al., 2006; Loseto et al., 2009; Smith, 2009). Cette méthode a été utilisée afin de déterminer la diète récente des bélugas dans la mer de Beaufort ainsi que celle de l'ESL (Nozères, 2006; Loseto et al., 2009). Le modèle QFASA est une autre méthode permettant d'estimer et d'évaluer les espèces-proies selon la composition de la couche de gras du prédateur (Smith, 2009; Bowen, 2011). Ces méthodes sont d'une grande utilité dans la détermination de la composition des régimes alimentaires (Budge et al., 2006; Iverson, 2009; Smith, 2009). Elles comportent toutefois quelques limitations par le fait que le métabolisme des bélugas est encore très mal connu et que le pannicule adipeux des cétacés est reconnu pour être spatialement et biochimiquement stratifié (Krahn et al., 2003; Smith, 2009). La composition en acides gras dans les différentes couches de graisse peut subir d'importantes variations temporelles et saisonnières (Smith, 2009). La composition en acides gras dans le gras sous-cutané des mammifères marins varient également en fonction de certaines variables biologiques telles que l'âge, la longueur ou encore le sexe (Koopman et al., 1996). Ceci peut s'expliquer par le changement de comportement alimentaire. Seaman et al. (1982) ont également pu observer cette variation en acides gras chez les jeunes bélugas de la mer de Béring et de la mer Chukchi suggérant que ces derniers se nourrissaient préférentiellement de petites morues boréales (*Eleginus gracilis*) contrairement aux adultes. Ainsi, tout comme les signatures isotopiques, les conclusions provenant de l'analyse des acides gras chez les cétacés sont sensibles à l'interprétation (Nozères, 2006; Loseto et al., 2009; Smith, 2009).

Malgré le développement de méthodes indirectes, la diète du béluga de l'ESL et sa contamination par les polluants demeurent mal connues. Une meilleure compréhension de son alimentation permettrait une mise en place de nouvelles stratégies de conservation. Dans ce travail, une nouvelle approche basée sur la signature chimique des différents congénères des polybromodiphényléthers, composés synthétiques, dans le réseau trophique du béluga de l'ESL est proposée comme méthode complémentaire afin de mieux comprendre les proies potentielles de ce cétacé.

1.3 Les polybromodiphényléthers (PBDE)

Les polybromodiphényléthers, communément appelés PBDE, sont des POP. Les PBDE constituent une famille de 209 composés qui se distinguent par leur nombre d'atomes de brome et leur position sur leurs deux cycles benzéniques (Hites, 2006; Lebeuf, 2009) (Fig. 5). Les PBDE sont répartis en dix groupes en fonction de leur degré de bromation. Trois mélanges techniques commerciaux contenant des PBDE étaient couramment produits, soit les mélanges penta, octa et déca-BDE. Le mélange penta-BDE contient majoritairement deux congénères, le BDE-47 et le BDE-99, qui possèdent respectivement quatre et cinq atomes de brome. Le Bromkal 70-5DE est un exemple de mélange technique penta-BDE (La Guardia et al., 2006). Le mélange octa-BDE est composé principalement de deux congénères, le BDE-183 et le BDE-197, qui possèdent respectivement sept et huit atomes de brome. Le mélange déca-BDE contient presque exclusivement un seul congénère, le BDE-209, qui est saturé en atomes de brome (dix atomes) (La Guardia et al., 2006; Environnement Canada, 2009b). En raison de leur caractère ininflammable, les PBDE étaient incorporés dans des produits courants tels que des plastiques, des adhésifs, des scellants et divers revêtements depuis les années 1970. L'utilisation de ces produits ignifuges s'est accrue au cours des années 80 (Diamond et al., 2014). Entre 1999 et 2001, la demande commerciale de mélanges contenant des PBDE totalisait environ 33 000 tonnes métriques en Amérique du Nord, soit 50% de la demande mondiale (Hites, 2006). Les propriétés ignifuges des PBDE s'expliquent par le fait

que les atomes de brome absorbent l'énergie des radicaux libres H^\bullet et OH^\bullet générés lors des réactions de combustion et retardent ainsi la propagation des flammes (Hites, 2006; Kinani et al., 2007). Cette particularité physico-chimique explique, en partie, la persistance de certains congénères dans l'environnement. Les PBDE ont été détectés pour la première fois dans l'environnement en 1979 (DeCarlo, 1979). Entre 1980 et 2004, les PBDE étaient considérés comme étant des polluants émergents. Un contaminant émergent est défini comme étant une substance chimique ou biologique nouvellement détectée dans l'environnement, présentant des risques sanitaires et environnementaux par, entre autres, leur caractère lipophile et persistant et où aucun programme de suivi ou de comportement n'a encore été mis en place (Environnement Canada, 2010; RECORD, 2012). Ces retardateurs de flamme bromés sont maintenant ubiquitaires dans l'environnement tant dans les régions tempérées que dans les régions arctiques (De Wit et al., 2006).

Ce n'est que depuis 2008 que la Convention de Stockholm adoptée en 2004 préconise l'interdiction de l'utilisation des PBDE en Amérique du Nord. En Europe, la Commission européenne avait interdit l'usage des penta-, octa- et déca-BDE en 2006 (Madsen et al., 2003; La Guardia et al., 2006; Costa and Giordano, 2007). Les mélanges commerciaux penta- et octa-BDE ont été retirés tant au Canada que sur le plan international en 2008 (Environnement Canada, 2010). En ce qui concerne le mélange commercial déca-BDE, son utilisation, sa fabrication et son importation n'ont été interdites au Canada qu'à partir de 2016. L'instauration de mesures en vertu de la *Loi canadienne sur la protection de l'environnement* a permis la quasi-élimination des PBDE. Toutefois, les congénères fortement bromés peuvent générer des congénères moins bromés dans l'environnement suite à des processus de dégradation métabolique chez les organismes ou encore par des transformations photochimiques et par d'autres processus en milieux anoxiques (Santos et al., 2016).

Les PBDE sont également persistants et lipophiles. Une des principales caractéristiques des PBDE est un coefficient de partage entre l'octanol et l'eau (K_{ow}) très élevé (entre 5 et 12)

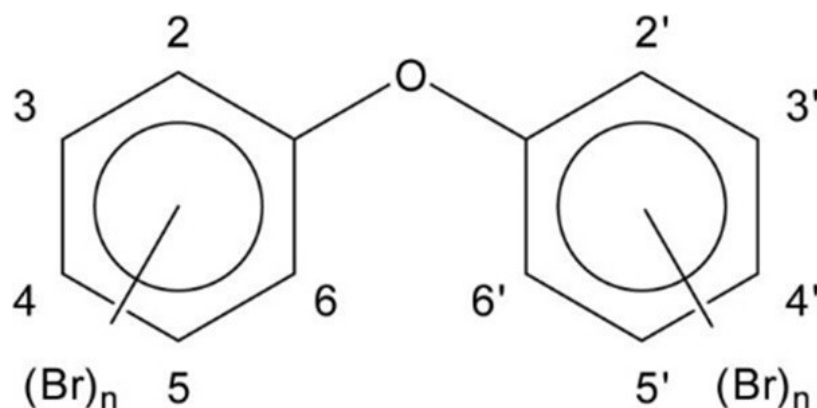


FIGURE 5: Structure chimique des polybromodiphényléthers (PBDE) (Lebeuf, 2009). Les chiffres identifient les atomes de carbone des cycles aromatiques où les atomes de brome peuvent être liés.

et qui augmente avec le nombre d'atomes de brome (Pawlik, 2011). Le K_{ow} est souvent utilisé comme paramètre pour déterminer et comprendre le devenir des produits chimiques dans les compartiments terrestres et aquatiques. Un K_{ow} élevé est généralement représentatif de molécules apolaires et peu solubles dans l'eau (Rogers, 1996). Ces molécules vont s'associer préférentiellement aux particules du milieu. Le K_{ow} élevé des PBDE indique que ces derniers sont des molécules ayant une grande hydrophobicité. Ainsi, s'ils sont relâchés dans l'environnement, certains congénères contenus dans les mélanges techniques se concentrent dans les tissus riches en lipides des organismes marins (Houde et al., 2005; Krahn et al., 2007; Lebeuf, 2009; Raach et al., 2011). Or, les mammifères marins contiennent une couche importante de graisse sous-cutanée, dense et vascularisée (Krahn et al., 2007). Ce tissu hypodermique contient principalement des triglycérides et sert à la flottabilité, à l'isolation et à la thermorégulation de l'animal. Ce pannicule adipeux joue également un rôle essentiel comme réserve énergétique. Ce tissu peut atteindre quelques centimètres d'épaisseur et peut représenter jusqu'à 50% de la masse corporelle d'un individu à certains stades de sa vie (Sergeant and Brodie, 1969). De plus, outre les mysticètes (cétacés à fanons), les mammifères marins sont situés dans les maillons supérieurs de la chaîne alimentaire. Ainsi, les concentra-

tions de POP sont souvent très élevées chez les mammifères marins dû à la bioaccumulation de ces contaminants, voire même à la bioamplification dans certains cas (Kelly et al., 2008).

Toxicité et risques d'exposition chez les mammifères marins

Les PBDE peuvent se retrouver dans l'environnement surtout à partir des eaux usées domestiques et/ou industriels traitées ou non traitées, des lixiviats ou encore des incinérateurs municipaux (Environnement Canada, 2010). Une fois dans l'environnement, la principale voie d'exposition des organismes aux PBDE est leur ingestion via les proies.

Outre leurs origines anthropiques, il existe des cas où certains dérivés des PBDE (e.g., OH-PBDE et MeO-PBDE) peuvent être synthétisés naturellement dans l'environnement à de faibles concentrations (Wejis et al., 2009). Les éponges de mer (*Dysidea sp.*), ainsi que certaines algues et cyanobactéries dans la mer Baltique sont des sources naturelles de MeO-PBDE (Vetter et al., 2002; Malmvarn et al., 2008). Ces derniers ont une structure analogue aux PBDE et peuvent également être bioaccumulés au sein des organismes (Verreault et al., 2005; Wejis et al., 2009).

Plusieurs études ont rapporté qu'une bioaccumulation trop importante de PBDE peut entraîner des conséquences néfastes sur les organismes. Des teneurs élevées en PBDE peuvent être responsables de l'altération de l'homéostasie des hormones thyroïdiennes (Darnerud, 2003). Les métabolites hydroxylés des PBDE ont une forte similarité avec une des hormones thyroïdiennes, la thyroxine (T4). Cette dérégulation du système thyroïdien peut être responsable de l'apparition de troubles du neurodéveloppement chez la progéniture (Branchi et al., 2002). De plus, de fortes concentrations en PBDE peuvent être également responsables de l'immunosuppression, ainsi que de l'apparition de perturbations sur le système endocrinien et reproducteur (Meerts et al., 2001; Darnerud, 2003; Lair et al., 2016). Les PBDE, ainsi que leurs dérivés peuvent induire une diminution du taux des hormones sexuelles par imitation de l'action des hormones endogènes ou encore par blocage des récepteurs hormonaux. À certaines concentrations, les PBDE, qui sont des perturbateurs endocriniens, peuvent agir

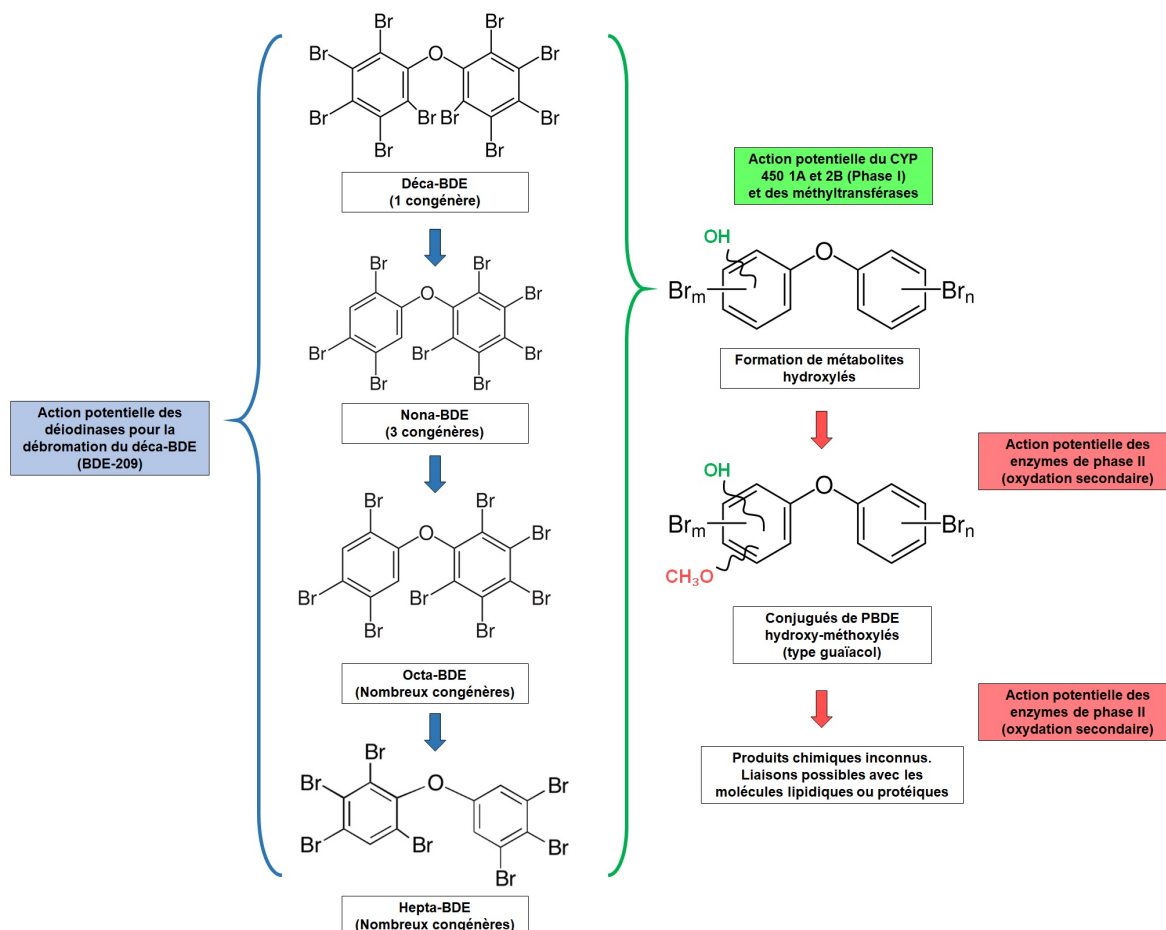


FIGURE 6: Modèle de la biotransformation des polybromodiphényléthers (PBDE) chez les mammifères. (Figure adaptée d'Environnement Canada (2009a))

directement ou indirectement sur les organismes marins.

Devenir et répartition des PBDE dans l'environnement

Parmi les 209 congénères de PBDE, seulement une très faible proportion de ceux-ci a été utilisée dans les mélanges commerciaux. De plus, une fois dans l'environnement, la plupart des congénères des PBDE sont instables et subissent des débromations causées par, entre autres, la dégradation bactérienne en milieu aérobie et anaérobie, la photodégradation dans les eaux de surface ou encore des réactions d'hydrolyse dans la colonne d'eau (Bir-

baum and Staskal, 2004; Rahm et al., 2005; Yang et al., 2015). La demie-vie des différents congénères de PBDE dans les compartiments abiotiques varie entre 1,7 minutes et 61 ans (Beaumier, 2014). Cette importante variation peut être expliquée par les propriétés physico-chimiques tant au niveau des congénères des PBDE que du milieu (e.g., pH, température, le potentiel d'oxydoréduction). Ainsi, parmi les 209 congénères de PBDE seulement 40 sont systématiquement détectés dans l'environnement (e.g. BDE-47, BDE-99, BDE-100) (Ross et al., 2009). Encore aujourd'hui, les concentrations de ces POP dans l'environnement demeurent élevées (Houde et al., 2005; Law et al., 2014).

Étant donné leur K_{ow} élevé, une grande part des PBDE retrouvés dans l'environnement sont également détectés dans le biote. Ce transfert des compartiments abiotiques aux compartiments biotiques se fait principalement via l'alimentation (Lebrun et al., 2014). Les PBDE ont une grande affinité avec la matière organique et la plupart d'entre eux sont bioaccumulables (Environnement Canada, 2010). Les organismes plus complexes comme les mammifères marins et terrestres ont alors acquis divers mécanismes biologiques afin de métaboliser les contaminants organiques persistants et de les éliminer de leur système (Stapleton et al., 2008; McKinney et al., 2011).

Chez les mammifères marins, certains congénères de PBDE, une fois ingérés, seront plus susceptibles à stimuler la synthèse des cytochromes P450 (ou CYP) (Desforges et al., 2013; McKinney et al., 2011; Raach et al., 2011). Ces enzymes sont impliquées dans les mécanismes de biotransformation des xénobiotiques. Elles vont transformer certains POP en métabolites plus hydrosolubles afin de faciliter leur élimination de l'organisme. C'est le cas par exemple de certains congénères des biphényles polychlorés (BPC) qui vont être biotransformés en molécules hydroxylés, les OH-BPC. White et al. (1994) étaient arrivés à la conclusion que l'activité des isoenzymes de type CYP1A contenus dans le foie des odontocètes était positivement corrélée à la présence de certaines congénères de BPC (mono-*ortho* et non-*ortho*). En ce qui concerne les congénères des PBDE, ces derniers viennent également induire l'activité de la sous-famille CYP1A et CYP2B et ainsi être biotransformés

en métabolites hydroxylés (OH-BDE) et méthoxylés (MeO-PBDE) (Stapleton et al., 2008). Le degré de métabolisation des POP dépend également de la structure de la molécule (Fig. 6). Plus les contaminants sont halogénés, tels que les déca-BDE, plus ces derniers seront résistants à la biotransformation (Stapleton et al., 2008; McKinney et al., 2011).

De manière générale, le béluga a de faibles capacités métaboliques et excrétoires pour les xénobiotiques situés dans la graisse. McKinney et al. (2011), ainsi que Desforges et al. (2013) ont montré que seulement quelques congénères de PBDE (BDE15, BDE28 et BDE47) sont plus susceptibles d'être biotransformés pour former des métabolites (OH-BDE et MeO-BDE). Ainsi, la majorité des congénères des PBDE sont peu métabolisés chez le béluga sur une longue période de temps. De plus, étant donné que les PBDE méthylés ou hydroxylés peuvent provenir de sources naturelles et peuvent également se bioaccumuler dans le pannicule adipeux de l'animal, il est difficile d'évaluer la capacité d'élimination des PBDE chez le béluga par seulement la quantification des métabolites (Vetter et al., 2002; Wejis et al., 2009). Lebeuf et al. (2014) ont observé, sur une période d'environ 20 ans, que les teneurs de ce POP chez le béluga de l'ESL avait augmenté de manière importante avant de se stabiliser vers le début des années 2000. Cette stabilisation des teneurs en PBDE, dans ce cas-ci, serait attribuable en grande partie à une réglementation mise en place vers la fin des années 90.

Les teneurs en PBDE dans les tissus sont reliées à certains facteurs biologiques comme le contenu lipidique, la taille de l'animal ou le rythme de prise alimentaire (Hickie et al., 1999; Pierce et al., 2008). Par exemple, les femelles bélugas parviennent à se débarrasser d'une partie de leur charge en contaminants en les transférant à leur veau via la mobilisation de leurs graisses (Hickie et al., 1999). Entre 1987 et 2007, Lebeuf et al. (2014a) ont observé une hausse des teneurs en PBDE chez le béluga de l'ESL passant d'environ 30 ng/g de lipide à 1100 ng/g de lipide chez les bélugas. Il est important de noter que, durant cette période, la bioaccumulation des PBDE était plus importante que leur élimination par biotransformation chez les organismes. De même, l'augmentation des concentrations en PBDE a été observée chez les populations de bélugas situées en Arctique (Stern and Ikononou, 2000; Law et al.,

2003). Il est suggéré que la principale source de transfert des PBDE chez le béluga se fait via l'alimentation.

Les proies potentielles soupçonnées d'être des vecteurs de contamination importants pour le béluga sont en partie celles qui ont été identifiées par Vladykov (1946). Ces proies correspondent au capelan (*Mallotus villosus*), au lançon d'Amérique (*Ammodytes americanus*), à la morue de l'Atlantique (*Gadus morhua*), au poulamon atlantique (*Microgadus tomcod*) et au ver marin (*Alitta virens*). D'autres proies non importantes dans l'étude de Vladykov pourraient aussi constituer un vecteur de PBDE. Elles ont été ajoutées dans cette étude. C'est le cas de l'anguille d'Amérique (*Anguilla rostrata*), de l'éperlan arc-en-ciel (*Osmerus mordax*), du hareng de l'Atlantique (*Clupea harengus*) et du sébaste (*Sebastes mentella*). Par ailleurs, une étude plus récente réalisée sur des contenus stomacaux de bélugas adultes échoués (n=27) a montré que le hareng et le sébaste représenteraient des proies importantes (Lesage, 2014). Des études ont déjà rapporté que certaines de ces proies avaient des teneurs élevées en contaminants (BIOREX, 1999; Castonguay et al., 1989; Couillard, 1982). C'est le cas par exemple de l'anguille d'Amérique et du poulamon atlantique, tous deux des prédateurs benthiques, qui accumulent de fortes concentrations en substances persistantes, bioaccumulables et toxiques (PBT) (Yuan et al., 2001; Belpaire and Goemans, 2007). Ces données sur les proies soulèvent l'importance d'évaluer leur potentiel comme source de transfert de contaminants dans la chaîne trophique du béluga de l'ESL.

Approche basée sur les ratios des congénères des PBDE

La bioaccumulation et la persistance des congénères de PBDE suggèrent d'utiliser ces derniers comme traceurs chimiques lorsqu'ils sont retrouvés au sein des organismes. Aucune étude n'a encore utilisé les ratios des congénères de PBDE conservés dans les tissus comme signatures chimiques durant une période où ces composés étaient considérés comme des contaminants émergents. L'utilisation des ratios de PBDE retrouvés au sein des organismes a été explorée (Mosnier et al., 2016; Lebeuf, communication personnelle). Il a été possible d'observer que certaines espèces-proies telles que le ver marin, l'anguille d'Amérique et la

morue franche ne contribueraient pas de manière substantielle à la diète récente du béluga. Une forte similarité des ratios de PBDE entre les femelles et les mâles bélugas a également pu être observée (Lebeuf, communication personnelle). Même si quelques lacunes ont été identifiées (e.g. absence de certaines proies), ces premières explorations offrent un potentiel certain pour étudier le transfert de contaminants des proies vers les bélugas. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une approche basée sur l'exploitation de la présence des ratios des congénères de PBDE a été mise en place afin de cibler les principales proies dans la diète d'un organisme marin, ainsi que d'évaluer les principaux vecteurs de contamination parmi les proies sélectionnées.

Dans le cadre de cette étude, la période exploitée pour l'analyse des ratios de PBDE dans les tissus du béluga et des proies potentielles correspond au début des années 2000. C'est durant cette période que le taux d'accumulation des PBDE demeure plus important que les processus d'élimination chez les mâles bélugas de l'ESL (Lebeuf et al., 2014). Cette accumulation demeure stable chez les bélugas femelles adultes étant donné qu'elles ont des mécanismes d'élimination supplémentaires comme la lactation (Annexe II p 96). C'est également durant cette période où l'équipe du Dr Lebeuf a pu établir une base de données sur la quantification des PBDE bioaccumulés dans différents tissus des bélugas et de certaines de leurs espèces-proies. Encore aujourd'hui, les concentrations en PBDE demeurent stables chez ce groupe d'individus (Simond et al., 2017).

Cette étude repose sur des ratios de PBDE calculés pour onze congénères de PBDE (Tableau II) retrouvés chez les organismes étudiés. Ces ratios servent de traceurs chimiques. Ils sont évalués à partir des concentrations des congénères de PBDE et de la concentration totale des PBDE chez les organismes. Au total 66 ratios différents sont utilisés.

L'originalité de ce travail consiste à avoir développé une approche utilisant des données de concentrations disponibles lorsque les PBDE étaient des contaminants émergents. Cette approche est principalement basée sur des analyses statistiques multivariées qui permettent de faire ressortir les différents profils de ratios de PBDE entre les mammifères marins et

leurs proies. Les résultats obtenus sur la diète récente des mammifères marins peuvent être comparés avec d'autres études qui ont utilisé une méthode directe et/ou indirecte afin de tester la justesse de l'approche mise en place. La mise au point de cette approche caractérisant le transfert des contaminants pourrait être adaptée à d'autres polluants émergents.

Évaluation de l'approche à l'aide des données sur le phoque commun de l'estuaire maritime du Saint-Laurent

L'approche mise en place a été testée afin d'évaluer sa robustesse, ainsi que sa justesse. La population de phoques communs de l'ESL (*Phoca vitulina concolor*), la seule espèce de pinnipède résidant annuellement dans la zone d'étude, est adéquate pour cette évaluation. La diète de ce mammifère marin a déjà été documentée et des données sur son alimentation sont disponibles. Une analyse en isotopes stables a montré que le phoque commun de l'ESL occupe une position trophique élevée (Lesage et al., 2001). Une autre étude utilisant une méthode directe a montré que le phoque commun de l'ESL semble surtout s'alimenter de lançon, ainsi que de capelan (Lavigne et al., 1993; Lesage et al., 2001). Il faut noter que l'étude de Lavigne et al. (1993) était limitée à cinq contenus stomacaux et n'a été réalisée que durant l'automne. Des contenus stomacaux du phoque commun provenant de la province maritime de Terre-Neuve-et-Labrador semblent montrer que la diète de ce dernier est principalement composée d'invertébrés, de poissons fourrages (lançon, capelan et hareng), ainsi que de morue et de sébaste (Sjares et al., 2005).

1.4 Problématique

L'exposition chronique à des contaminants anthropiques est soupçonnée être un facteur venant affecter la croissance et la santé du béluga. Ces conditions pathologiques induites seraient alors susceptibles d'augmenter la mortalité pour la population de bélugas de l'ESL (Lair et al., 2016). Plusieurs études ont utilisé le pannicule adipeux du béluga afin de suivre et de mesurer les POP chez l'organisme. L'utilisation de ce tissu adipeux semble

appropriée dans le suivi des POP chez les mammifères marins. Des études ont montré que les teneurs en PBDE dans le tissu hypodermique adipeux du béluga de l'ESL ont augmenté de manière importante entre 1987-2007 par une exposition et une entrée plus importantes que leur élimination dans l'organisme (Raach et al., 2011; Lebeuf et al., 2014a). Malgré l'élimination des contaminants lipophiles via la mobilisation des graisses, les teneurs demeuraient stables et élevées chez les femelles bélugas.

La caractérisation de leur diète récente permettrait une meilleure surveillance de l'exposition aux contaminants chez les bélugas. La première étude ayant utilisé une méthode directe basée sur les contenus stomacaux des bélugas du Saint-Laurent remonte dans les années 1940. Une étude plus récente a été réalisée (Lesage, 2014). L'interprétation des résultats à partir de cette méthode d'analyse reste limitée par, entre autres, la période et le lieu restreints d'échantillonnage ou encore par l'identification des proies digérées. Les différentes méthodes indirectes développées et utilisées jusqu'à maintenant, malgré leur potentiel, ne suffisent pas à elles seules d'identifier la diète récente du béluga. Cette dernière demeure encore aujourd'hui mal connue.

Une base de données établie par l'équipe du Dr M. Lebeuf à l'Institut Maurice - Lamontagne (IML) a permis d'identifier et de quantifier les teneurs de certains congénères de PBDE (n=11) bioaccumulés dans différents tissus d'organismes marins entre 1999 et 2003. Les tissus analysés sont ceux du béluga du Saint-Laurent et du phoque commun (*Phoca vitulina concolor*), ainsi que d'une sélection de proies potentielles (n=9) des mammifères marins étudiés. Ces proies correspondent à l'anguille d'Amérique (*Anguilla rostrata*), au capelan (*Mallotus villosus*), à l'éperlan arc-en-ciel (*Osmerus mordax*), au hareng de l'Atlantique (*Clupea harengus*), au lançon d'Amérique (*Ammodytes americanus*), à la morue l'Atlantique (*Gadus morhua*), au poulamon atlantique (*Microgadus tomcod*), au sébaste (*Sebastes mentella*) et au ver marin (*Alitta virens*). À partir des congénères de PBDE mesurés dans les tissus des organismes, il est possible de déterminer les ratios des congénères de PBDE et de vérifier s'ils sont conservés entre les mammifères marins et leurs proies potentielles. Cette utilisation

des ratios conservés des congénères de PBDE permettra, dans un premier temps, de tracer l'origine de la diète des mammifères marins. Les ratios des différents congénères de PBDE peuvent servir de signatures chimiques entre le mammifère marin et ses proies potentielles. La base de données comprend également des mesures en isotopes stables ($\delta^{13}C$ et $\delta^{15}N$) des organismes. Ces mesures permettront, dans un deuxième temps, de réaliser une approche complémentaire. Il est possible de combiner les ratios des congénères de PBDE à des autres variables telles que la position trophique des organismes calculée à partir des isotopes stables, leur concentration totale en PBDE, leur facteur de bioamplification dans le réseau trophique (BMF_{TP}) ou encore leur occurrence dans l'ESL. Enfin, l'approche développée a été testée en la comparant avec la diète du phoque commun qui a déjà été étudiée (Laviguer et al., 1993; Lesage et al., 2001; Sjares et al., 2005). Tout comme le béluga du Saint-Laurent, le phoque commun est un mammifère marin qui réside de manière permanente dans le Saint-Laurent. Les données disponibles du phoque commun vont servir de référence afin de tester l'approche développée.

1.5 Objectifs

Compte tenu des fortes teneurs des PBDE et de leur persistance qui ont été observés dans les tissus des organismes faisant partie du réseau trophique du béluga de l'ESL, les ratios entre les différents congénères de PBDE présentent un important potentiel de traceurs chimiques pour cibler les principales proies du béluga. Par ailleurs, les ratios pourraient permettre un suivi des principaux vecteurs de contamination parmi les proies potentielles du béluga. L'utilisation de ratios permettrait une meilleure surveillance de l'exposition de ces mammifères marins aux contaminants anthropiques.

L'objectif général de l'étude est d'améliorer notre compréhension et nos connaissances sur la diète récente du béluga du Saint-Laurent et sur le rôle de certaines proies comme vecteurs de transport de contaminants vers des mammifères marins. Pour ce faire, cette étude a exploité

une nouvelle approche basée sur des contaminants, soit les congénères des PBDE. Le terme *diète récente* désigne les données acquises d'il y a environ une vingtaine d'années. Les principaux résultats de cette recherche sont présentés dans deux chapitres.

Le chapitre II a comme objectif spécifique de déterminer les proies les plus importantes dans la diète récente du béluga de l'ESL et de tester l'approche établie avec les données du phoque commun de l'ESL. Pour ce faire, la contribution et la distribution des différents congénères de PBDE, ainsi que de leurs ratios seront utilisés comme traceurs chimiques afin de faire ressortir la similitude des profils des mammifères marins et de leurs proies.

Le chapitre III, quant à lui, a comme objectif spécifique d'évaluer les proies potentielles du béluga de l'ESL comme vecteurs de contamination. Pour ce faire, les différents ratios des PBDE, ainsi que d'autres variables telles que la PT, l'occurrence, les concentrations totales en PBDE ou encore le facteur de bioamplification dans le réseau trophique (BMF_{TP}) seront combinés dans une approche basée sur une distance de similarité.

1.6 Méthodologie

L'étude repose sur l'analyse d'une banque de données établies durant le début des années 2000 par l'équipe du chercheur M. Lebeuf à l'IML dans le cadre du programme de carcasses de bélugas échoués. Cette banque de données contiennent les concentrations en PBDE chez les phoques communs, les bélugas mâles et femelles et neuf de leurs proies potentielles. Les échantillons ont été récoltés dans l'estuaire et le golfe du Saint-Laurent et/ou dans le fjord du Saguenay. Tous les bélugas étudiés étaient des adultes.

Afin d'atteindre les différents objectifs de l'étude, plusieurs analyses statistiques ont été réalisées sur les données (Fig. 7). Ainsi, pour le premier objectif spécifique, les différents

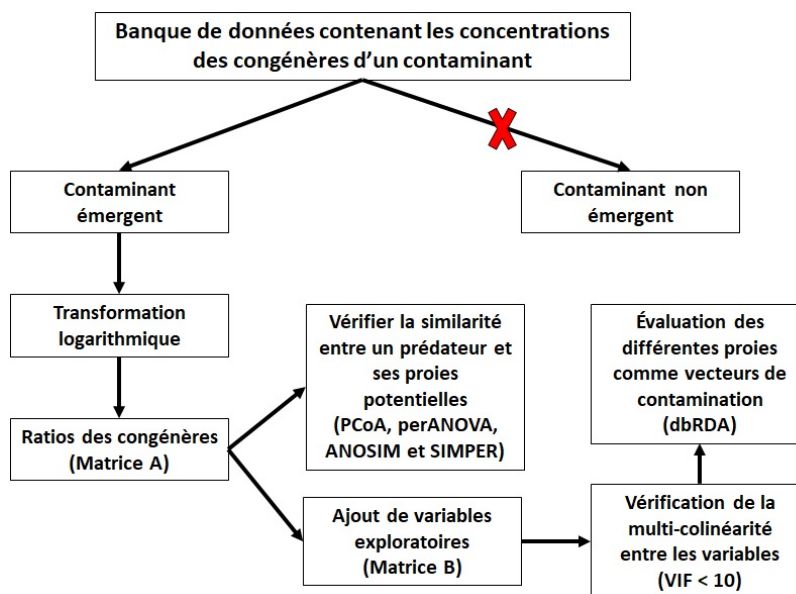


FIGURE 7: Les principaux tests statistiques permettant de répondre aux objectifs spécifiques de l'étude.

profils des 11 congénères de PBDE (pg/g w.w.) retrouvés dans les tissus des organismes ont été étudiés. Par la suite, les ratios des congénères de PBDE calculés ($n=66$) ont permis dans un premier temps de faire ressortir les différents patrons de similitude au sein du réseau trophique étudié. L'homogénéité et la normalité des variables biologiques (e.g., longueur, âge, signatures isotopiques) ont été testées à l'aide des tests de Shapiro-Wilk et de Bartlett avec la librairie *dplyr* dans R. Puis, des analyses de corrélation de Spearman ont été réalisées dans le but de déterminer les relations entre les différentes variables biologiques des espèces étudiées.

Une analyse en coordonnées principales (PCoA) basée sur le coefficient de distance de Bray-Curtis a été utilisée avec la librairie *vegan* dans R (Gower, 1966). Une transformation logarithmique a été également appliquée sur les données de la matrice de ressemblances afin de rapprocher des valeurs extrêmes et d'éviter de mettre l'accent sur les différences quantitatives. Dans un deuxième temps, la similarité des ratios des congénères de PBDE partagée entre un prédateur et une proie spécifiques a été étudiée par une analyse de variance par per-

mutations (perANOVA). Des tests de comparaisons *post-hoc* ont été effectués lorsque des différences significatives ($p < 0,05$) ont été notées.

Des analyses à partir de diagrammes de Venn basées sur les interactions entre les mammifères marins et les différents groupes de proies potentielles ont été effectuées à l'aide de la librairie *UpSetR* dans R.

Les principaux ratios des congénères des PBDE responsables de la dissimilarité entre les mammifères marins et de leurs proies potentielles ont été déterminés en utilisant des analyses de similarités (ANOSIM et SIMPER) avec la librairie *vegan* dans R. L'analyse SIMPER a permis d'identifier les ratios contribuant le plus à la variation dans les assemblages. Les ratios qui contribuaient à plus de 70% des dissimilarités entre les espèces ont été sélectionnés (Clarke, 1993).

Le second objectif a été atteint par l'utilisation d'une analyse de redondances basée sur la distance (dbRDA) à l'aide de la librairie *vegan* dans R. Cette analyse basée sur le coefficient de distance de Gower a permis de combiner les différents ratios de PBDE calculés avec des variables exploratoires (Legendre and Anderson, 1999; Gower, 1971). Ces variables comprennent la PT calculée à partir des signatures isotopiques (Hussey et al., 2014), l'occurrence des espèces-proies dans l'habitat des mammifères marins, la concentration totale des PBDE, le BMF_{TP} et le nombre de ratios de PBDE ressortis dans les patrons de similitude réalisés pour le premier objectif. L'utilisation du critère d'information d'Akaike (AIC) a été utilisé afin de sélectionner le meilleur modèle (Burnham and Anderson, 2003). De plus, le facteur d'inflation de la variance (VIF) a été utilisé pour évaluer s'il y a présence d'une forte multi-colinéarité entre les différentes variables (Neter et al., 1996).

Toutes les analyses statistiques ont été réalisées avec le logiciel R (RStudio Team, 2015).

1.7 Contributions originales

Ce projet de recherche contribue au développement d'une approche innovatrice visant à cibler et à évaluer les proies potentielles d'un prédateur opportuniste par l'utilisation d'une famille de contaminants, soit les PBDE dans cette étude-ci.

Cette nouvelle approche consiste à utiliser les PBDE qui étaient considérés comme des POP émergents entre 1980 et 2000. L'entrée dans l'environnement de certains congénères de PBDE était plus importante que leur élimination dans les compartiments biotiques et abiotiques. Par conséquent, l'utilisation des ratios des congénères de PBDE bioaccumulés peuvent alors servir de signatures chimiques afin de déterminer l'alimentation des apex prédateurs d'un réseau trophique.

Bien que les proies parviennent à être identifiées avec l'approche établie, il demeure primordial d'évaluer leur potentiel de transfert de contaminants pour le béluga de l'ESL. Ainsi, par l'établissement d'une approche basée sur les ratios des congénères de PBDE, l'étude permettra de cibler les vecteurs de contamination les plus probables parmi les proies potentielles dans l'optique d'optimiser les stratégies de conservation du béluga du Saint-Laurent.

Malgré le développement d'approches indirectes, la diète du béluga de l'ESL demeure encore méconnue. Bien que les profils des congénères de PBDE aient déjà été utilisés afin d'évaluer le régime alimentaire de mammifères marins sur différentes périodes temporelles (Rotander et al., 2012), l'utilisation des ratios à partir de plusieurs congénères de PBDE n'a pas encore été exploitée. Par conséquent, ce travail visant au développement d'une approche basée sur les PBDE permettra d'ajouter à la littérature des nouvelles informations sur les principales espèces-proies du béluga du Saint-Laurent, ainsi que sur leur potentiel de transfert de contamination pour le mammifère marin. En cas de validation de l'approche établie, il sera également possible de proposer une approche complémentaire par l'utilisation de contaminants émergents comme traceurs chimiques dans des études ultérieures dans le but de caractériser la diète d'un prédateur opportuniste.

CHAPITRE II

DÉVELOPPEMENT D'UNE APPROCHE BASÉE SUR LA CONTAMINATION PAR LES PBDE POUR MIEUX CIBLER LES PRINCIPALES PROIES DE LA DIÈTE RÉCENTE DU BÉLUGA DU SAINT-LAURENT (*DELPHINAPTERUS LEUCAS*)

AVANT-PROPOS

Auteurs et affiliations

Sophia Ferchiou¹, Alain Caron², Youssouf D. Soubaneh², Richard Saint-Louis², Michel Lebeuf³ et Jean-Pierre Gagné¹

¹ Institut des Sciences de la Mer de Rimouski (ISMER), 310 Allée des Ursulines, Rimouski, QC, Canada, G5L 2Z9

² Université du Québec à Rimouski (UQAR), 300 Allée des Ursulines, Rimouski, QC, Canada, G5L 3A1

³ Institut Maurice-Lamontagne (IML), Pêches et Océans Canada (MPO), 850 route de la Mer, Mont-Joli, QC, Canada, G5H 3Z4

Contribution à l'étude

Le docteur Michel Lebeuf a fourni l'idée originale du projet. Le docteur Alain Caron, ainsi que les professeurs Jean-Pierre Gagné, Youssouf D. Soubaneh et Richard Saint-Louis ont fourni leur aide et conseils tout au long du projet. Ils ont pris part à la lecture et la correction du mémoire et de l'article. La collaboration de S. Trottier, de B. Gouteux et de C. Nozère a grandement contribué aux données sur les différents organismes. En tant qu'auteure principale, j'ai participé au développement du projet, compilé et réalisé les traitements statistiques des données et rédigé la première version du manuscrit. J'ai aussi présenté cette étude aux conférences : *Réunion scientifique annuelle de Québec-Océan* à Rivière-du-Loup (Québec) en novembre 2017, *ECOBIM* à Bordeaux (France) en mai 2018, *Chapitre Saint-Laurent* à Québec (Québec) en juin 2018.

2.1 Résumé

Malgré l'interdiction de la chasse depuis 1979, la population du béluga du Saint-Laurent (*Delphinapterus leucas*) ne parvient pas à se rétablir. Au contraire, on remarque une mortalité élevée depuis les dernières années surtout en ce qui a trait aux nouveau-nés. Les raisons menant à ces mortalités et au déclin de la population sont inconnues. La contamination par les POP pourrait jouer un rôle dans l'état actuel et passé de la population. Les polybromodiphényléthers (PBDE) ont été utilisés comme retardateurs de flamme jusqu'à leur interdiction en 2008. Ces composés sont persistants et possèdent une hydrophobicité importante. Certains congénères des PBDE ont pu se bioaccumuler dans les tissus riches en lipides d'organismes marins. Certaines proies de la diète du béluga pourraient représenter la principale voie de transfert des contaminants au béluga. Toutefois, peu d'informations sont disponibles sur les proies pouvant constituer une source importante de contamination pour ce mammifère marin. Certaines approches indirectes ont été développées afin de déterminer la diète du béluga, mais aucune étude n'a utilisé jusqu'à présent les PBDE comme traceurs chimiques. Dans cette étude, la quantification des congénères des PBDE présents dans les tissus des bélugas (n=22) et des proies potentielles, entre 1999 et 2003, a permis de développer une approche basée sur les ratios de onze congénères de PBDE afin d'identifier les proies les plus importantes dans la diète récente du béluga et d'évaluer leur rôle comme vecteur de transfert de contamination. Cette nouvelle approche indirecte est principalement basée sur des analyses statistiques multivariées. Les données sur la diète du phoque commun (*Phoca vitulina concolor*) (n=8) ont servies à tester l'approche établie. Parmi les neuf proies potentielles sélectionnées, la morue (*Gadus morhua*), le lançon (*Ammodytes americanus*) et le capelan (*Mallotus villosus*) constitueraient les proies les plus importantes du béluga. Nous proposons cette nouvelle approche comme un outil supplémentaire pour mieux saisir la diète récente d'un prédateur dans un réseau trophique à l'aide de contaminants émergents.

Mots clés: Bélugas, polybromodiphényléthers, diète, modèle

2.2 Congener ratios of persistent pollutants as chemical tracers in the diet of a marine mammal assessment. The case of the beluga whale (*Delphinapterus leucas*) in St. Lawrence Estuary (SLE)

2.3 Abstract

There is concern over the decline of the St. Lawrence Estuary (SLE) beluga whale (*Delphinapterus leucas*) population. The mortality has increased over the past few years especially for newborn calves. Several threats have been suggested to explain the lack of recovery of the population. Contamination by food uptake may play a significant role as a major threat of death for beluga whales. The high presence of bioaccumulative and toxic chemical including persistent organic pollutants (POPs), such as polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), in the SLE food web may cause long-term adverse effects on marine mammals. In the 1990s, the PBDE concentrations have been increased significantly in SLE beluga whales and remained high until 2012. Unfortunately, little is known about the actual diet of SLE belugas and which are the main vector to whales. Indirect approaches have been developed to assess the diet of marine mammals such as beluga whales. However, these different approaches have limitations. In order to better understand the diet of SLE beluga whales, we examined the ratios of PBDE congeners as dietary assessment tools and developed a multivariate statistical approach based on PBDEs in tissues of nine potential prey species sampled in the SLE and the Gulf of St. Lawrence. We also used dietary data on harbour seals (*Phoca vitulina concolor*) to test the approach. All the samples analysed were collected from 1999 to 2003 in the SLE. Among the nine potential prey selected, capelin (*Mallotus villosus*), sand lance (*Ammodytes americanus*) and cod (*Gadus morhua*) may represent important prey in beluga whales' diet. The most important result of the approach is to show that emerging contaminants in the environment can be used as chemical tracers in order to identify the main prey of a predator.

Keywords: Beluga whales, polybrominated diphenyl ethers, diet, chemical approach

2.4 Introduction

The St. Lawrence Estuary (SLE) beluga whales (*Delphinapterus leucas*) is an isolated population estimated at approximately 900 individuals (Mosnier et al., 2015). During the 20th century, the population was reduced by about 90% of the total population size due to intensive unregulated hunting (Reeves and Mitchell, 1984; MPO, 2007a; COSEPAC, 2014). Even if the population has been protected from hunting under the Marine Mammal Regulations of the *Fisheries Act* since 1979, the population has failed to show any signs of recovery suggesting the presence of low recruitment (Hammill et al., 2007). A high number of beluga whales including calves were found dead on the shores of the SLE since 2008 compared with previous years. Consequently, the SLE beluga whales were given the status of endangered species by the *Committee on the Status of Endangered Wildlife in Canada* (COSEWIC) in 2014. Located downstream of the Great Lakes, the SLE receives the fluvial inputs from one of the most industrialised regions in North America (Hites, 2006). As a result, the marine organisms of the SLE food web are directly exposed to anthropogenic contaminants transported by these waters. The complex mixtures of toxic compounds can have deleterious impacts on beluga whales. The most recent analysis in the *Species at Risk Act* (SARA) indicates that chemical contamination is considered as a serious threat to the SLE beluga population (DFO, 2012). This chemical pollution may affect directly and/or indirectly SLE beluga's mortality (Lair et al., 2016). Food uptake is the main contamination source for beluga whales. Several studies have reported high concentrations of persistent organic pollutants (POPs) in the SLE food web in the last decades especially for emerging polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). PBDEs showed a strong increase in beluga whales during 1980-2000 time period (Raach et al., 2011; Lebeuf et al., 2014a). Beluga whales are known as opportunistic feeders, eating a large variety of fishes and invertebrates (Vladykov, 1946; Kleinenberg et al., 1969; Sergeant, 1973; Lowry et al., 1986; Lesage et al., 2001; Loseto et al., 2009). The first study that analyzed stomach contents was in 1930s (Vladykov, 1946). Nonetheless using that method has some limitations such as over or under representation of prey that were rapidly

digested (Tollit et al., 1997). Additionally, this classical method is limiting the identification of prey species to a localized area where the animal was sampled. Stable isotopes have been used as diet biomarkers to provide information about animal feeding preferences. Another method used was a combination between stable isotopes and fatty acid composition of predator tissues. These quantitative techniques are useful tools to evaluate the diet of organisms (Budge et al., 2006; Phillips et al., 2014; Neubauer and Jensen, 2015). Even though, these approaches have some limitations to evaluate the contribution and the repartition of prey in the diet of marine mammals (Hobson, 1999; Lesage et al., 2001; Krahn et al., 2007) (Annexe II p95). Until now, lipid metabolism is poorly understood in odontocetes and there are variabilities within the blubber layers (Krahn et al., 2007; Loseto et al., 2009; Smith, 2009). Environmental DNA is also a promising complementary approach used to access the diet of species (Pompanon et al., 2012), but only provide a semi-quantitative data. Nowadays, the diet of beluga whales is not well known and which prey may represent important vectors of contamination for SLE beluga whales.

POP ratios have been used to examine diet of marine mammals by comparing POP concentrations, patterns and ratios (i.e., $\sum \text{Chlordanes} / \sum \text{PBDEs}$) (Krahn et al., 2007; Rotander et al., 2012). This approach has not yet allowed a complete description of the feeding ecology. Our study proposes a new approach based on PBDEs to assess the diet of SLE beluga whales during the period when PBDE concentrations were highest in the population.

PBDEs are a class of brominated flame retardants with 209 congeners (Darnerud et al., 2001; Hites, 2006; Lebeuf, 2009). Between 1980 to early 2000s, PBDEs were commonly used (e.g., foam furniture, plastics, and electronics). Bromkal 70-5DE is an example of a commercial mixture containing PBDEs that was frequently used as flame retarding additive (La Guardia et al., 2006). The vast St. Lawrence watershed is an engine for global industrial growth, and PBDEs were widely released into the SLE before they were banned in 2008 in North America (Environnement Canada, 2010; Lair et al., 2016). As a result, marine organisms of St. Lawrence estuary have bioaccumulated persistent PBDE congeners during this

period. Because of their lipophilic properties, PBDEs are accumulated preferentially in the blubber of marine mammals (Aguilar and Borrell, 1990; Houde et al., 2005; Krahn et al., 2007; Lebeuf, 2009; Raach et al., 2011). Consequently, PBDE congener concentrations have increased in marine mammals, such as beluga whales or harbour seals (*Phoca vitulina concolor*) who live only a few hundred kilometers downstream from industrial regions (Béland et al., 1992; Bernt et al., 1999). A retrospective temporal trends study of PBDEs was performed using samples of stranded beluga whales collected between 1988 and 2007 on the shores of the SLE. The results showed a significant increase of Σ PBDE levels in both female and male beluga whales during 1990s, and trend that continued in males from 1997 to 2007, but at a slower rate compared to the previous period. The trend over this period was not significant for adult females, suggesting a stabilisation of PBDE levels in this segment of the population (Lebeuf et al., 2014a). Also, during that time period, accumulation of PBDEs in beluga whales was more elevated than the metabolic elimination processes of these contaminants (Lebeuf et al., 2004; Raach et al., 2011; Lebeuf et al., 2014a).

Data on SLE harbour seal population is available and their diet has been previously reported in several studies suggesting that they are mainly feeding on capelin (*Mallotus villosus*) and sand lance (*Ammodytes americanus*) (Lavigne et al., 1993; Hammill et al., 1998; Lesage et al., 2001). Thus, harbour seals can be used as a model approval.

The aim of the study is to determine the most preferential prey for the SLE beluga whales among some potential prey (n=9) by using PBDE congener ratios. The selection of these potential prey is based on studies that analyzed stomach contents from beluga whales (Vladykov, 1946; Lesage, 2014). This study includes two marine mammal species, beluga whales and harbour seals, which both occur in the SLE year-round. To our knowledge it is the first time that PBDE congener ratios were used as dietary markers to reflect the diet of marine mammals. In order to evaluate the main vectors of contamination for SLE beluga whales, the PBDE ratios will be combined with other variables such as isotopic signatures, occurrence, BMF_{TP} and PBDE concentrations (Chapter III).

2.5 Material and methods

2.5.1 Sampling

All samples were collected in the early 2000s time period (1999-2003) and analysed by Dr Lebeuf's group at the Fisheries and Oceans Canada allowing the comparison of BDE concentrations and BDE ratios in different organisms with minimal bias due to the temporal changes. Blocks of skin-blubber-muscle were sampled from 22 stranded belugas (9 females and 13 males) found on the SLE shores between 1999 and 2001 (Fig. 8). Blocks of skin-blubber-muscle were collected at 70% of the body length from the rostrum. Stranded belugas were found between April and November. Due to the thick ice that covers the SLE during winter, stranded belugas cannot be reported for that season. For harbour seals, a total of 8 adult male individuals were caught at Bic, Quebec between 1999 and 2002. Skin and blubber full core biopsy samples were taken from the animals. Skin samples of cetaceans and pinnipeds has been used for isotopic analysis. The age of beluga and harbour seal was determined by counting growth layer groups (GLGs) on longitudinal tooth sections for each samples. Due to disappearance of some neonatal lines, the age of some marine mammals may have been underestimated. All the individuals in the SLE beluga samples were 18 years or older (Table 1). Age was unavailable for one female beluga whale. The mean age (\pm SEM) of stranded belugas found was 45 ± 4 years for females and 42 ± 4 years for males.

Concentrations and ratios of BDE congeners and of the summed congeners (expressed as \sum PBDE; the sum of BDE17, BDE28, BDE47, BDE49, BDE66, BDE99, BDE100, BDE153, BDE154, BDE155 and BDE183) were determined in 11 biological species including invertebrate, pelagic and demersal fish, and marine mammals (Table 1; Fig. 9). Male and female beluga whales were treated separately given the capacity of females to discharge part of their contamination on their foetus and calf, and the influence of other factors on sex-specific diet (Smith, 2009; Lebeuf et al., 2014b).

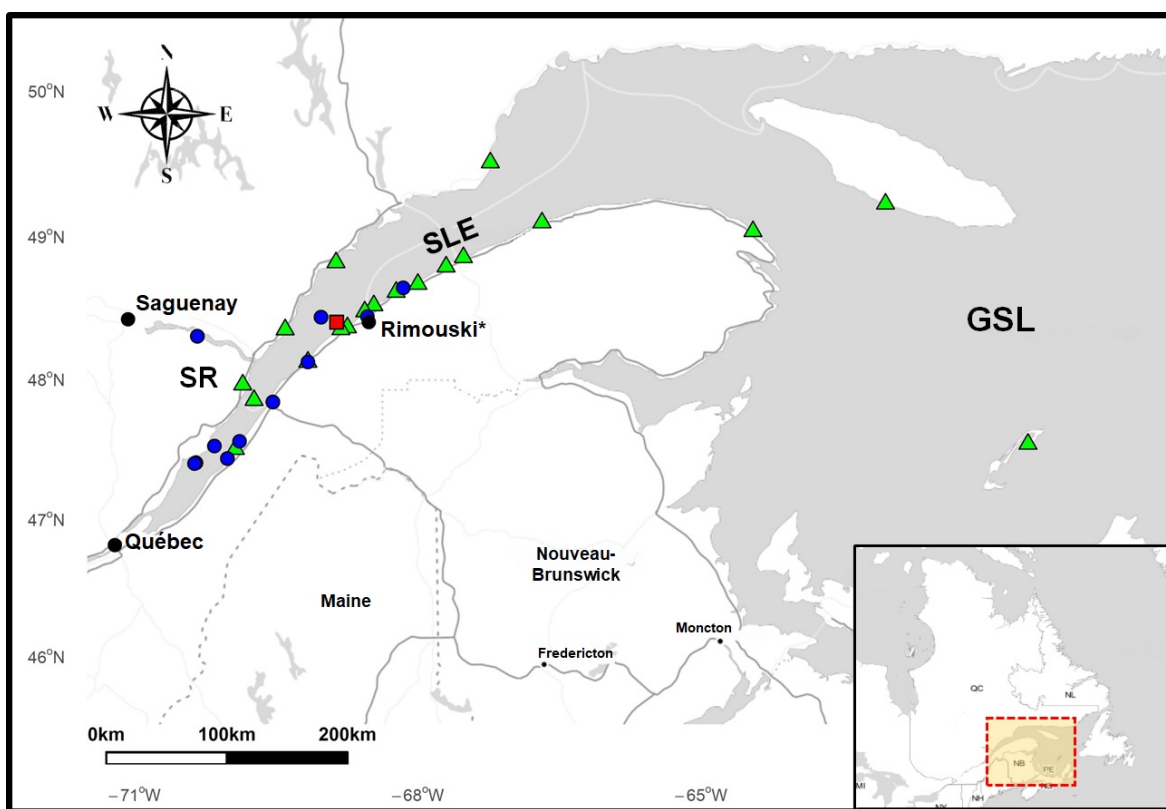


Figure 8: Map showing sites where samples were collected from stranded belugas (green triangles), harbour seals (red square) and potential prey (blue circles). SLE is the St. Lawrence Estuary; SR is the Saguenay River; GSL is the Gulf of St. Lawrence.

2.5.2 Chemical analysis

Samples were analysed for eleven PBDE congeners according to analytical methods used by Lebeuf et al. (2007) at the Maurice Lamontagne Institute, Fisheries and Oceans Canada (DFO). Briefly, each sample was chemically dried with sodium sulfate, then transferred in a glass column. Lipids and lipophilic compounds from the samples were extracted in hexane/dichloromethane (1:1 v/v) and 40% of the extract was used for chemical analysis. An internal standard solution containing four $^{13}\text{C}_{12}$ PBDEs as surrogate compounds was added in all extracts. Gel-permeation chromatography (GPC) was used in order to remove lipids from the extract. The cleaning-up of each extract was performed by elution through a

Table 1: Mean and standard error values (\pm SEM) for age, isotopic signatures ($\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$), lipid content (%) and trophic position of species

Organisms	n^a	Age (year)	$\delta^{15}N$ (‰)	$\delta^{13}C$ (‰)	Trophic position	$\sum_{11} PBDEs$ (pg/g w.w.)	Lipid (%)	Tissue ^b	Sex
Particulate organic matter (POM) ^c	2/0	NA	4.72 ± 0.72	-21.60 ± 1.00	1.00 ± 0.13	NA	NA	Whole	NA
Zooplankton	8/0	NA	8.21 ± 0.14	-21.21 ± 0.23	1.72 ± 0.03	NA	NA	Whole	NA
Sandworm (<i>Alitta virens</i>)	4/4	NA	12.25 ± 0.69	-14.44 ± 0.90	2.83 ± 0.23	755 ± 113	0.77 ± 0.02	Whole	NA
Sand lance (<i>Ammodytes americanus</i>)	3/3	NA	10.58 ± 0.15	-19.71 ± 0.15	2.32 ± 0.01	4340 ± 75	6.50 ± 0.17	Whole	NA
Capelin (<i>Mallotus villosus</i>)	3/3	NA	12.59 ± 0.15	-19.71 ± 0.15	2.94 ± 0.02	3927 ± 359	1.40 ± 0.10	Whole	NA
Atlantic herring (<i>Clupea harengus</i>)	3/3	NA	13.78 ± 0.21	-19.07 ± 0.21	3.38 ± 0.09	13147 ± 462	3.39 ± 0.13	Muscle/Liver	M/F
Atlantic cod (<i>Gadus morhua</i>)	4/6	NA	14.49 ± 0.28	-18.29 ± 0.29	3.66 ± 0.04	85561 ± 8962	43.37 ± 1.98	Muscle/Liver	M
Deepwater redfish (<i>Sebastes mentella</i>)	4/4	NA	14.89 ± 0.11	-19.09 ± 0.11	3.84 ± 0.06	328835 ± 25655	22.45 ± 0.73	Muscle/Liver	NA
Atlantic tomcod (<i>Microgadus tomcod</i>)	3/6	NA	15.69 ± 0.27	-17.18 ± 0.27	4.22 ± 0.05	275076 ± 69152	21.30 ± 6.48	Muscle/Liver	M/F
Rainbow smelt (<i>Osmerus mordax</i>)	4/4	NA	15.58 ± 0.24	-16.19 ± 0.24	4.17 ± 0.02	33906 ± 5494	5.40 ± 0.95	Muscle/Liver	M/F
American eel (<i>Anguilla rostrata</i>)	5/5	NA	15.76 ± 0.39	-25.41 ± 0.41	4.27 ± 0.08	101457 ± 26442	24.04 ± 2.17	Muscle/Liver	F
Female beluga (<i>Delphinapterus leucas</i>)	4/9	45.0 ± 4.3	17.56 ± 0.83	-19.23 ± 0.83	5.36 ± 0.23	523458 ± 72249	88.81 ± 3.50	Skin/Blubber	F
Male beluga (<i>Delphinapterus leucas</i>)	5/13	41.9 ± 4.0	18.16 ± 0.80	-19.54 ± 0.80	5.83 ± 0.33	446574 ± 40981	90.38 ± 1.56	Skin/Blubber	M
Harbour seal (<i>Phoca vitulina concolor</i>)	3/8	7.6 ± 1.2	17.64 ± 0.46	-17.68 ± 0.65	5.42 ± 0.34	637454 ± 44928	93.79 ± 0.77	Skin/Blubber	M

^a n is the number of samples taken for $\delta^{15}N/\sum PBDEs$

^b Different tissues from organisms were analyzed for stable nitrogen isotope/ $\sum PBDEs$

^c POM was obtained from water filtration. It contained living and dead phytoplankton.

two-layer column packed with neutral hydrated (5%) silica and alumina. Lipid content of the subsamples was determined gravimetrically using 10% of the original extracts.

$$\% \text{ lipid content} = \frac{\text{lipid extract weight} \times 100}{\text{tissue wet weight}} \quad (2.1)$$

Each extract was injected and analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) on a Varian 3400CX series gas chromatograph (Varian, Walnut Creek, CA, USA) equipped with a Varian Saturn IV ion trap in MS-MS mode (GC/MS/MS). The identification and the quantification of PBDEs in the sample were achieved by comparing retention times and integrated area under all peaks of standard PBDE solutions analysed on the GC/MS/MS. Concentrations of PBDEs were calculated using relative response factors (RRF) determined from a five-point calibration curve. All reported concentrations were corrected for procedural losses of the target compounds. The detection limits were below 0.1 ng/g wet weight (w.w.). The limits of quantification of individuals PBDE (LOQ; minimum amount of analyte producing a peak with $S/N = 10$) varied between 2 and 5 ng/g w.w.

Eleven PBDE congeners were detected and quantified in all samples (IUPAC numbers 17, 28, 47, 49, 66, 99, 100, 153, 154, 155, and 183). Contaminant concentrations were calculated and expressed in pg/g on a wet weight basis (w.w.).

The different PBDE congener ratios have been calculated by using a specific PBDE congener concentration divided by the concentration of each of congener present in the organism studied or the \sum PBDE concentration. In total 66 PBDE congener ratios were used in this study.

2.5.3 *Quality assurance and quality control (QA/QC)*

For each batch of 10 samples, QA/QC procedures including analyses of procedural method blanks, duplicate blubber samples and Standard Reference Materials (SRM-1945, Globicephale Whale; SRM-1588, liver-cod oil sample) were processed following methods described by Lebeuf et al. (2007). The Relative Standard Deviation (RSD) was calculated for each chemical measured in repeated analysis of the SRM-1588 or the SRM-1945 in order to assess the precision of the analytical method. Reference material replicates ($n=19$) for SRM-1945 and SRM-1588 resulted in an average percent RSD of 24% and 20% for \sum PBDEs

respectively. Five PBDE congeners (IUPAC numbers 47, 99, 100, 153, and 154) were measured in all samples. Concentrations of the Σ_5 PBDEs in SRM-1945 and SRM-1588 showed less than 4% and 15% variation from the certified values respectively. No significant contamination was detected in the procedural blanks.

2.5.4 *Stable isotopes analysis and trophic position calculations*

Skin, muscle or whole organism samples were analyzed for stable carbon (^{12}C ; ^{13}C) and nitrogen (^{14}N ; ^{15}N) isotopes. Subsamples were freeze-dried and homogenized using a ball mill grinder. The lipid extraction of samples was performed using methanol, dichloromethane and hexane following methods by Lebeuf et al. (2007). Lipids can affect stable isotopes. Some corrections are suggested in Lesage (2014) for future analysis. The lipid-free tissue was oven dried, ground using a mortar and pestle. Subsamples were analyzed using a Delta Plus Continuous Flow Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer (Thermo Finnigan) coupled to a Carlo Erba Elemental Analyzer (CHNS-O EA1108). All results were expressed in delta notation (δ) in parts per thousand (‰) relative to the PeeDee Belemnite (PDB) standards for $\delta^{13}\text{C}$ and atmospheric nitrogen (AIR) standards for $\delta^{15}\text{N}$ according to the equation:

$$\delta X = \left[\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (2.2)$$

where X denoted either ^{13}C or ^{15}N , and R_{sample} represents the isotope ratio of the heavier over the lighter isotope ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ or $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$). R_{standard} represents the ratios for their respective standards.

The relative trophic position (TP) of each organism was calculated from $\delta^{15}\text{N}$ using Hussey et al. (2014) model.

$$TP = \frac{\log(\delta^{15}\text{N}_{\text{lim}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{base}}) - \log(\delta^{15}\text{N}_{\text{lim}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{TP}})}{k} \quad (2.3)$$

where $\delta^{15}N_{lim}$ represents the saturating isotope limit as TP increases, $\delta^{15}N_{base}$ the isotope value for the baseline consumer in the food web which is equal to 4.72 ± 0.72 , $\delta^{15}N_{TP}$ the consumer isotope value at a given TP and k the rate at which $\delta^{15}N_{TP}$ approaches $\delta^{15}N_{lim}$ per TP step (~ 0.137) calculated from the slope and the intercept of the Hussey et al. (2014) meta-analytical model. Particulate organic matter (POM) samples containing phytoplankton serve as baseline 1 in the food web model.

2.5.5 Data analysis

The resemblance matrix among species samples was obtained with Bray-Curtis similarity coefficient, following a $\log(x + 1)$ transformation in order to place more emphasis on compositional differences among BDE concentrations than on quantitative differences. A permutational multivariate analysis of variance (perANOVA) was used to detect differences in PBDE ratio profiles among species. Unlike the analysis of similarities (ANOSIM), perANOVA is not based on ranks and it is designed to be less sensitive to differences in the dispersions of points. *Post-hoc* pairwise comparisons was used when perANOVA *p-value* revealed significant differences ($p < 0.05$). Thus, the differences in BDE ratios between all species were analysed by ordination analysis, using a principal coordinates analysis (PCoA) with Bray-Curtis as distance measure. This analysis allows a graphical representation of inter-individual differences between all species from each BDE ratios along the first two axes (PC1 and PC2). Similarity percentages (SIMPER) were used for listing the differences in individual of BDE ratios among potential prey and the two marine mammals using the Bray-Curtis as the distance coefficient. SIMPER identifies the ratios that contribute most of the variations in the assemblage patterns recorded. Only BDE ratios that cumulatively contributed up to 70% of the dissimilarities recorded were selected to characterize the differences in the BDE ratio profiles of the different groups (Clarke, 1993). PerANOVA was again used to assess differences among species for each individual BDE ratios. Finally, Venn diagrams were showed

in order to determine the prey groups sharing the most PBDE congener ratios with marine mammals. All data analysis were performed using R (RStudio Team, 2015).

2.6 Results

2.6.1 *Comparison of PBDE concentrations between species*

The mean of all individual PBDE congeners concentrations (pg/g w.w.) are shown for species in Table 2. BDE-47, BDE-99 and BDE-100 were found in all analyzed samples with BDE-47 showing the highest concentrations. BDE-17, BDE-28, BDE-66, BDE-153, BDE-154 and BDE-155 were found above 100 pg/g w.w. in 67-92% of the samples. BDE-17 and BDE-183 were found in 50% below 100 pg/g w.w. in the species. The PBDE congener proportions (%) were compared between the different species (Fig. 10). The congener BDE-47 was the most abundant among all the eleven congeners for all species, ranging from 35% of total PBDEs in sandworm to 75% in redfish (Table 2; Fig. 10). Nonetheless, the congener BDE-99 was also abundant, with BDE-47 and occupied an important proportion with the BDE-47 ranged from 31% in sandworm to 43% in Bromkal 70-5DE. The proportion of the 11 PBDE congeners were similar in male and female beluga whales ($F_{1;19} = 1.0626$; $p = 0.344$; $perm = 999$), but differed from levels observed in harbour seals ($F_{2;26} = 10.821$; $p = 0.001$; $perm = 999$).

2.6.2 *Food-web between species*

Sixty-six PBDE congener ratio profiles were examined by using a PCoA with the Bray-Curtis coefficient of similarity (Fig. 11). The first two axes of the PCoA explained 70% of the PBDE ratios variation in the food-web. The first PCoA axis separated organisms by placing more migratory species on the negative side of the PCoA, opposite to less migratory or more resident species on the positive side including marine mammals (PC1 63% variance explained). The second PCoA distributed species according to their relative trophic position, with the species closer to the base having organisms with higher TP from lower TP (PC2 7% variance explained). Some potential prey located on the most positive side of the first axis

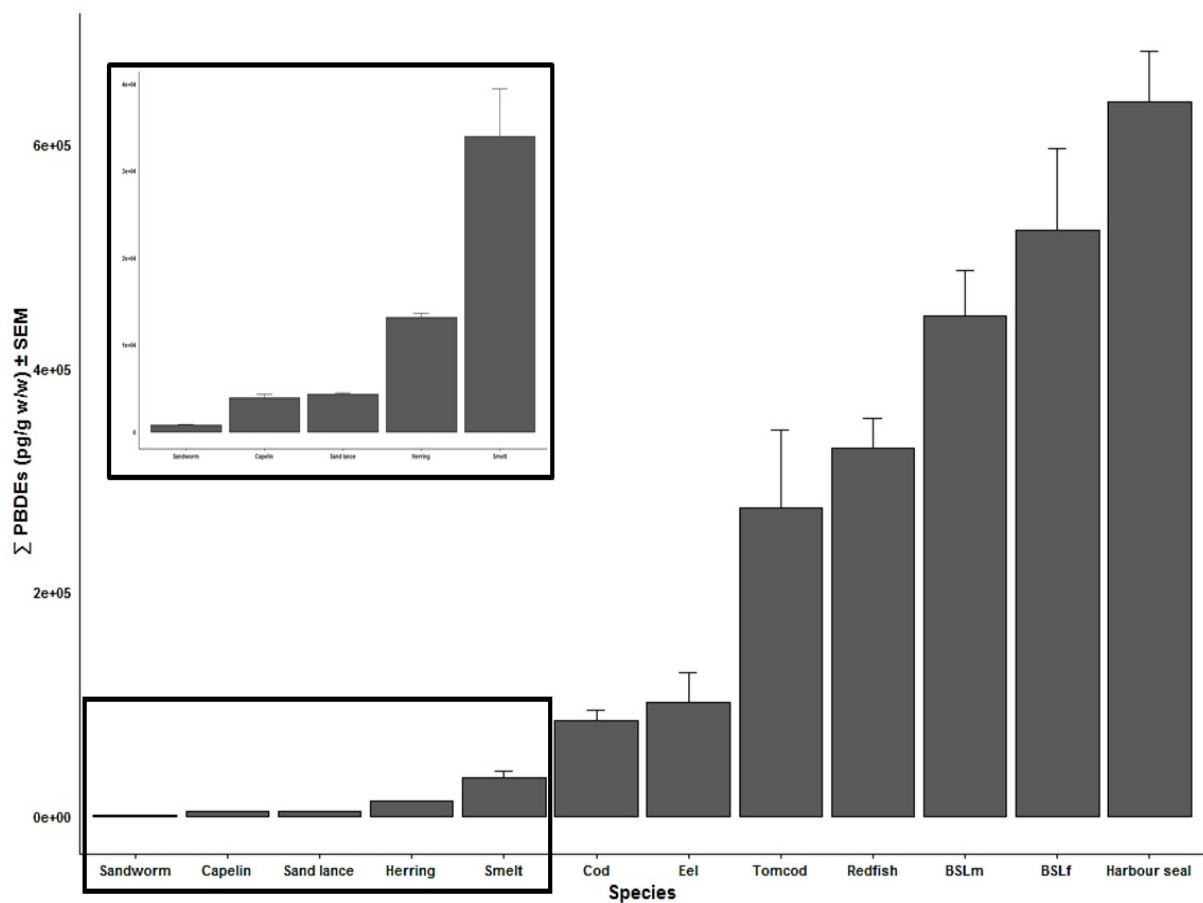


Figure 9: PBDE concentrations (pg/g w.w.) (\pm SEM) in species.

share a high similarity with beluga and harbour seal individuals, except for one harbour seal found at the total opposite of the spectrum.

The perANOVA ($F_{3:66} = 7.369$; $p = 0.001$; $perm = 999$) performed also showed significant differences among species. *Post-hoc* pairwise comparisons revealed significant differences among species (Table 3). SIMPER analysis (Table 4) revealed that BDE/BDE183 and BDE/BDE155 ratios were generally among the PBDE ratios that most contributed to the differences recorded between potential prey and beluga whales or harbour seals and between male and female beluga whales.

The potential prey sharing the most PBDE ratios with the marine mammals were ex-

amined using perANOVA. PBDE ratios were considered similar when not significant. All interactions between marine mammals and potential prey were significant. *Post-hoc* pairwise tests were then used in order to identify significant differences between every combination of prey-predator. Nearly half of the PBDE ratios of harbour seals were similar to those of sand lance (28/66), capelin (26/66) and cod (24/66) (Fig. 12A). For female beluga, cod (27/66) was the species with the highest number of similar PBDE ratios, followed by sand lance (21/66) and capelin (20/66) (Fig. 12B). The potential prey sharing the most similar PBDE ratios with male beluga whales were capelin and cod with 23/66 and 22/66 PBDE congener ratios respectively (Fig. 12C). Sandworm and beluga or harbour seals had a high proportion of PBDE ratios that were dissimilar. A similar tendency was observed for american eel and smelt vs beluga or harbour seals. A similarity of about 65% was found between male and female beluga whales (not shown) explaining the significant difference between their BDE ratios (Table 3).

Venn diagrams showing interactions between the marine mammals and the different prey groups indicate that for all marine mammal groups, the prey species with the highest number of PBDE congener ratio interactions was the sandlance-cod group (Fig. 13). Redfish shared some interactions with harbour seals and female belugas, whereas tomcod-sandlance-cod-capelin group share some interactions for both male and female beluga whales (Fig. 13).

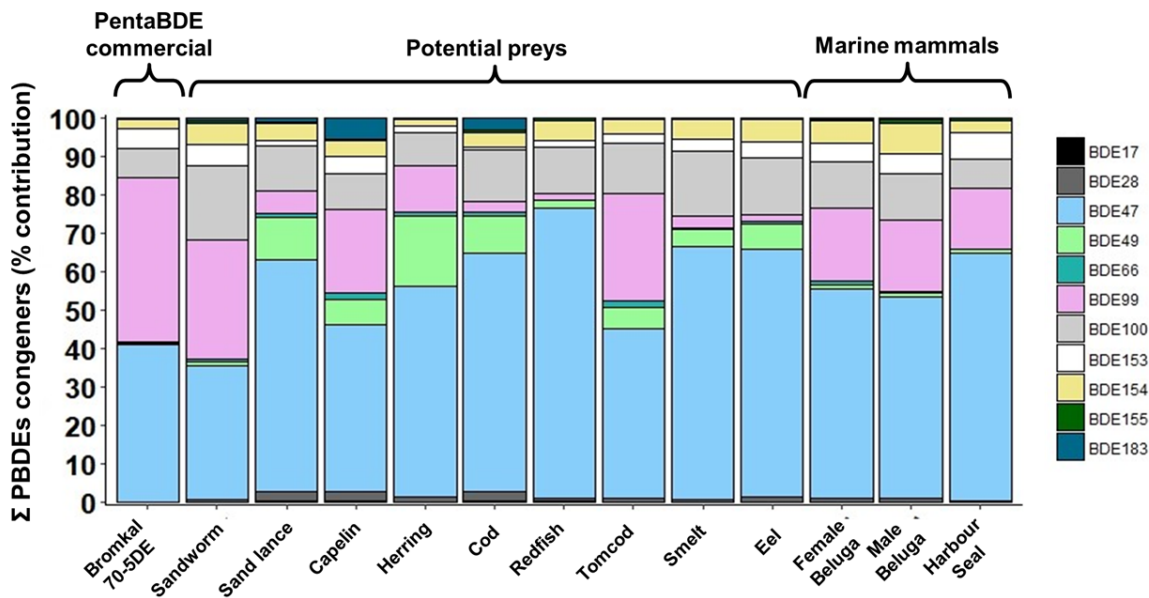


Figure 10: The profiles of eleven PBDE congener contributions (%) in marine mammals, potential prey and PBDE commercial mixture indicated by colors. The commercial mixture, Bromkal 70-5DE, has been added allowing a better comparison with the marine organisms.

Table 2: Mean and standard error values (\pm SEM) for PBDE congeners content (pg/g w.w.) of organism samples.

	PBDE congeners (pg/g w.w.)										
Organisms	#17	#28	#47	#49	#66	#99	#100	#153	#154	#155	#183
Sandworm	1.7±0.3	4.1±1.2	262.0±47.9	9.0±3.6	5.6±0.3	233.9±25.8	143.9±22.8	43.2±2.9	40.6±4.4	6.5±1.8	4.0±2.3
American sand lance	24.9±3.4	105.0±4.1	2617.3±45.0	470.3±17.8	49.6±3.7	256.0±12.3	499.3±15.7	69.8±2.0	185.7±7.8	21.1±0.7	40.8±10.9
Capelin	22.1±0.8	85.8±14.7	1713.0±210.1	256.4±28.6	68.9±10.0	850.7±103.9	358.0±51.7	186.5±11.4	161.0±24.3	14.0±3.0	210.9±81.7
Atlantic herring	12.7±1.3	192.8±34.0	7195.4±1085.2	2376.3±468.3	157.3±7.3	1582.9±464.2	1152.3±119.5	202.5±100.3	221.7±110.9	50.5±9.4	2.5±0.4
Atlantic cod	390.8±112.1	2046.9±201.6	52977.9±7059.5	8310.3±901.4	818.9±130.3	2407.9±316.9	11475.4±1825.9	754.0±495.0	3194.3±406.9	618.7±60.6	2565.6±2260.9
Deepwater redfish	1112.1±117.1	2727.3±451.7	247634.5±19545.9	6718.3±455.7	756.7±232.5	5770.5±939.0	39581.4±4291.8	5481.1±529.4	17294.8±1786.3	1559.2±172.5	199.0±147.4
Atlantic tomcod	491.7±158.5	2910.0±839.3	120823.1±30673.5	15343.1±3989.1	4451.0±1250.9	76773.7±18474.6	36324.3±9639.7	6374.6±1528.0	11050.2±2824.7	531.7±200.3	2.5±0.8
Rainbow smelt	22.8±3.2	278.6±44.8	22302.8±3724.1	1454.9±131.5	139.8±18.5	1036.2±173.9	5801.4±1024.2	982.1±171.8	1737.9±322.9	147.8±27.8	2.0±0.9
American eel	34.0±7.3	1462.0±426.3	65409.4±17404.8	6691.3±1688.7	593.2±187.4	1721.2±516.0	15026.2±3639.9	4381.5±1193.5	5795.3±1492.7	341.5±81.3	1.8±0.6
Female beluga whale	573.7±130.1	5869.8±727.7	284883.7±41171.2	5109.1±768.2	4654.9±586.8	99632.6±15340.7	62420.6±9130.2	26321.4±5104.6	29780.8±5069.0	3015.1±526.0	1188.5±170.9
Male beluga whale	356.8±64.1	4736.2±895.3	233669.6±21771.8	4077.3±1415.4	2945.6±770.0	81815.3±10763.8	54387.4±5388.0	23640.0±2650.0	34867.2±4308.5	4017.0±568.9	2061.8±459.2
Harbour seal	166.3±30.1	2858.9±176.9	410740.3±39662.8	5548.8±209.5	739.3±39.4	100943.9±13696.6	49108.6±5171.5	43783.3±4256.6	19026.1±9026.3	3733.1±669.0	805.7±78.0

Table 3: Results of perANOVA *post-hoc* pairwise comparisons on the composition of PBDE ratios in prey and marine mammals.

Species	PBDE congener ratios	
	R^2	p
Preys vs Harbour seals	0.118	0.001
Preys vs Beluga whales (M&F)	0.224	0.003
Preys vs Male Belugas	0.174	0.002
Preys vs Female Belugas	0.125	0.005
Male Belugas vs Female Belugas	0.178	0.021

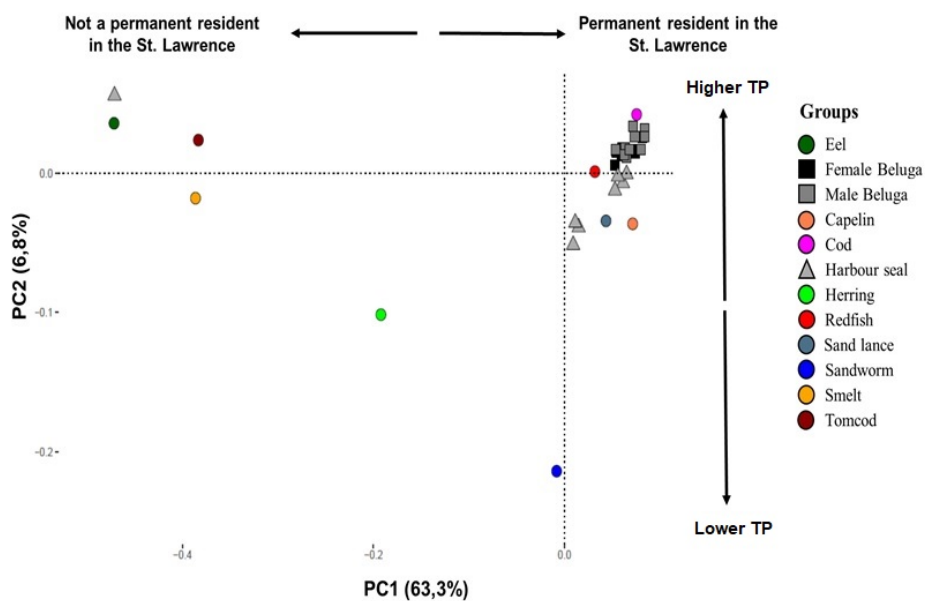


Figure 11: Principal coordinates analysis (PCoA) based on the PBDE congener ratios (n=66) in potential prey and marine mammals. Values on axes indicate the percentage of variance explained in each axis

Table 4: Similarity percentage analysis (SIMPER) identifying which PBDE congener ratios contribute to the differences recorded between prey and beluga or harbour seals, and between male and female beluga whales. The cumulative (Cum.%) and the individual (Ind.%) contributions are shown.

Prey vs Beluga (M&F)			Prey vs Harbour seal			Male Beluga vs Female Beluga		
Ratios	Ind. (%)	Cum. (%)	Ratios	Ind. (%)	Cum. (%)	Ratios	Ind. (%)	Cum. (%)
47:183	9.70	9.70	47:183	9.46	9.46	49:155	3.78	3.78
100:183	8.38	18.08	100:183	8.34	17.80	49:183	3.71	7.49
49:183	7.85	25.93	49:183	7.60	25.40	66:183	3.59	11.08
99:183	7.50	33.43	99:183	7.49	32.89	66:155	3.35	14.43
154:183	7.06	40.49	154:183	7.28	40.17	47:49	3.30	17.73
153:183	6.74	47.23	153:183	6.73	46.90	47:183	3.09	20.82
28:183	5.92	53.15	28:183	5.96	52.86	28:183	3.09	23.91
66:183	5.59	58.74	66:183	5.76	58.86	99:183	2.98	26.89
155:183	4.68	63.42	155:183	4.71	63.33	28:155	2.98	29.87
17:183	3.65	67.07	17:183	3.73	67.06	17:183	2.75	32.62
47:155	1.73	68.80	47:155	1.61	68.67	47:66	2.74	35.36
49:155	1.48	70.28	99:155	1.44	70.11	17:155	2.71	38.07
						47:155	2.63	40.70
						100:183	2.57	43.27
						99:155	2.55	45.82
						49:154	2.34	48.16
						49:153	2.34	50.50
						153:183	2.19	52.69
						100:155	2.14	54.83
						66:154	2.03	56.86
						66:153	1.95	58.81
						154:183	1.88	60.69
						17:153	1.80	62.49
						28:153	1.78	64.27
						28:154	1.74	66.01
						17:154	1.74	67.75
						49:100	1.66	69.41
						28:49	1.62	71.03

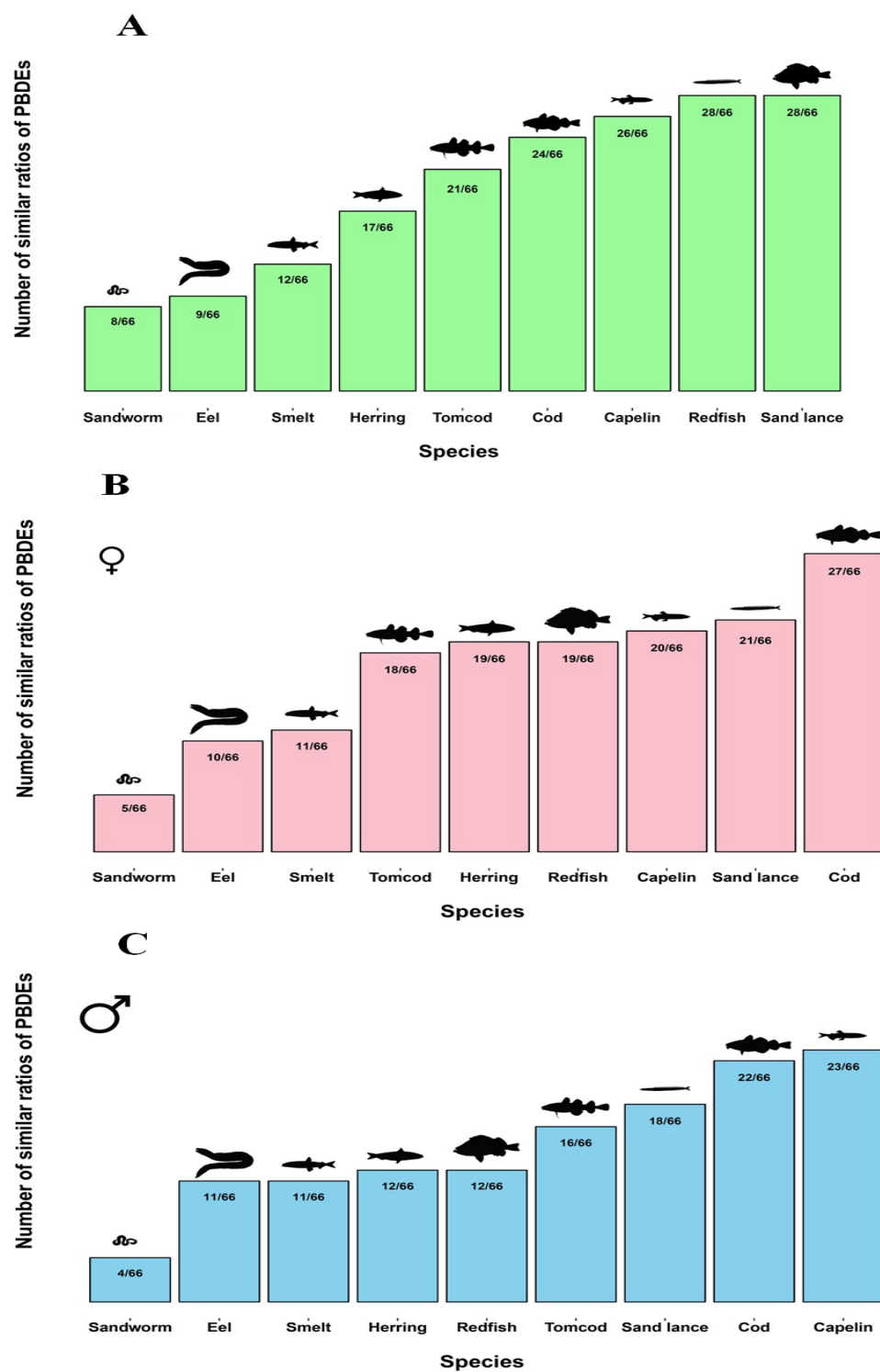


Figure 12: Potential prey with the most similar PBDE congener ratios with the harbour seals (A), the female beluga whales (B) and the male beluga whales (C).

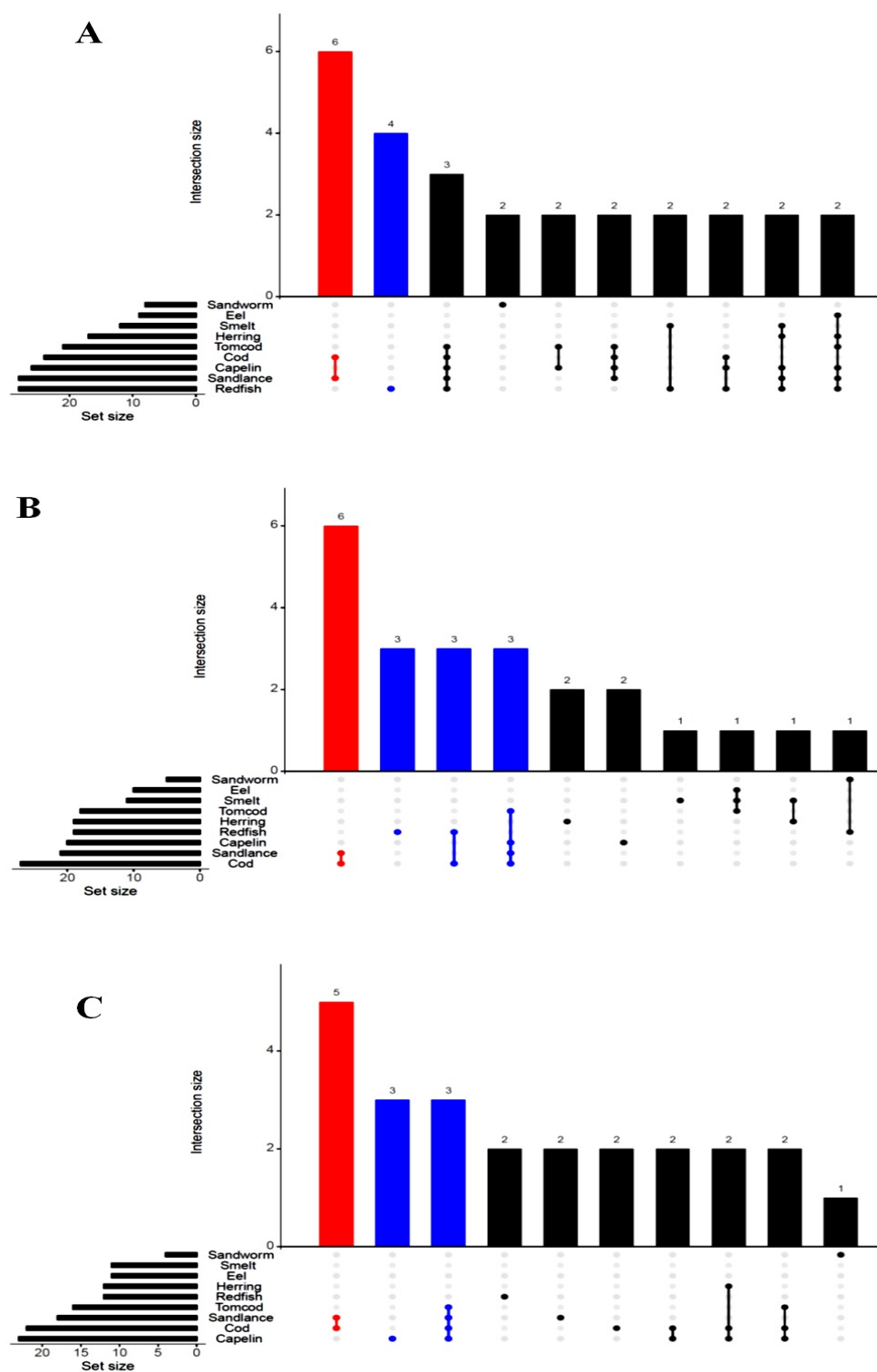


Figure 13: Visualization of intersecting sets between harbour seals (A), female beluga whales (B) and male beluga whales (C) and their potential prey. The vertical bars represent the total of intersections between potential prey groups while the horizontal bars encode the number of similar PBDE congener ratios. The combinations that contribute the most to PBDE congener interactions are highlighted in red and blue.

2.7 Discussion

2.7.1 *Food-web between species*

Comparison of PBDE congener proportions

PBDE congener distribution among species reflected the contamination exposure (Rotander et al., 2012). BDE-47 contributes significantly to total PBDE concentration in all organisms (Fig. 10). The dominance of BDE-47 compared to other PBDE congeners has previously been reported (Kelly et al., 2008; Tomy et al., 2008; Raach et al., 2011). Kelly et al. (2008) and Tomy et al. (2008) have demonstrated that BDE-47 was the only PBDE congener studied that showed evidence of biomagnification in organisms of a Canadian Arctic marine food web. This can be due in part to a greater assimilation efficiency of the lower brominated congeners and to metabolic capacities of top TP organisms (Klosterhaus et al., 2011; Environnement Canada, 2009a; Kelly et al., 2008). Also, BDE-47 is one of the major components of flame retardant agent used (La Guardia et al., 2006). Siddiqi et al. (2003) have reported that less brominated PBDE congeners have a greater affinity for lipids than high brominated PBDEs. Biotransformation by debromination can lead to higher brominated to lower brominated PBDE congeners (Dietrich et al., 2015; Environnement Canada, 2009a; McKinney et al., 2006). For example, McKinney et al. (2006) have reported that BDE-99 or BDE-183 can be metabolized in BDE-47 or BDE-154 respectively. They have also noted that the extent of depletion of PBDE congeners is inversely associated of the degree of halogenation of the aromatic rings. Biotransformation of PBDEs is faster for lower brominated congeners (e.g., BDE-15, BDE-28) (McKinney et al., 2006). Nonetheless, in this study, biotransformation of PBDEs may not influences the PBDE congener profiles. Between 1997 to 2013, PBDE concentrations were remaining high in SLE beluga whales (Lebeuf et al., 2014a; Simond et al., 2017). It seems that the contaminants intake was more important than their elimination in marine mammal organism (Raach et al., 2011; Lebeuf et al., 2014a). Raach et al. (2011) have hypothesized that the PBDE inputs in the environment were so fast and

recent between 1993 and 2007 that the rate of PBDE accumulation in SLE beluga liver may hide all other elimination processes.

PBDE concentrations have already been used as dietary tools (Krahn et al., 2007; Rotander et al., 2012). In this study, results of PBDE congener distribution showed that male and female SLE beluga whales may have some similarities in their dietary behaviour despite the difference in their feeding areas. According to Michaud (1993), male belugas are hunting in deeper and colder waters than female beluga whales.

The PBDE congener distribution showed that the contribution (%) of BDE-99 in sandworm and in the technical mixture Bromkal 70-5DE is almost as high as BDE-47 contribution. This high concentration of BDE-99 in the sandworm may be due to the direct exposure to sediments (CMP, 2011; Grégoire and Beaulieu, 2011). (Christensen and Platz, 2001) have reported that BDE-99 concentrations in freshwater sediments are highest than in marine organisms. Some PBDE congeners of the technical mixture have a lower mobility due to their high octanol/water partition coefficient (K_{ow}) and they have a stronger sorption to particulates (Rogers, 1996; Environnement Canada, 2006; Gilbert Pawlik, 2011).

Comparison of PBDE congener ratios

Species separation along the first two PCoA axis (PC1 and PC2) may depends on their diet and habitat (Fig. 11). High brominated PBDE congeners such as BDE-183 or BDE-155 contributed the most to the PBDE congener ratios between species (Table 4). The separation on PC1 could mainly be due to the diet of the anadromous and catadromous species. Eel, smelt and tomcod spend a significant part of their life in freshwaters (BIOREX, 1999).

Harbour seals have been used as a test organism to check the validity of the approach in order to find the diet of predators. The results showed the importance of sand lances and capelins in the diet of harbour seals which are consistent with previous studies in SLE (Lavigneur and al., 1993; Lesage and al., 2001). Redfish as well as cods have also been reported in the diet of harbour seals (Hauksson and Bogason, 1997; Sjares et al., 2005). Adult

redfish mostly found in the Laurentian Channel at depths of over 300 meters. Considering it, harbour seals are more susceptible to eat juveniles which are located at lower depths than adults (Gascon, 2003; MPO, 2007b). However, as beluga whales, harbour seals are known as opportunistic predator (Härkönen and Heide-Jørgensen, 1991; Tollit et al., 1998; Eguchi and Harvey, 2005). Consequently, it suggests that they are more likely to feed on prey that are locally and seasonally abundant and accessible in SLE such as capelins and sand lances.

Concerning beluga whales, Vladykov (1946) had already reported an age- and sex-specific foraging ecology. Also, previous studies have indicated that small forage fish may represent an important part of their diet (Lesage et al., 2001; Lesage, 2014). Cods have also a high similarity by sharing some PBDE congener ratios with marine mammals (Fig. 12). This could be due to the higher PBDE concentration in cods than in small forage fish such as capelin or sand lance. However, beluga whales may eat more small fish than on big fish. Indeed beluga whales swallow the whole prey, and consequently they cannot eat big size prey because of its tiny mouth and its maximum capacity of its stomach which is approximately 22kg (Vladykov, 1944). The maximum prey size reported by Valdykov (1946) was a cod of 76cm long and weighted 4.5kg. Vladykov had observed 2412 capelins in only one SLE beluga's stomach showing that beluga can eat a lot of that fish in a short period of time. Results show that female beluga whales are more likely to eat small prey like capelins, herrings, sand lances and juvenile gadoids. Vladykov had also observed that cods were present in 42% in SLE beluga stomach contents. In his study, cods were found with other fish and/or invertebrates in all stomachs analyzed. According to Vladykov (1946), cods may not represent a substantial part of their diet. However, there is no information about beluga's diet during winter.

For both female and male beluga whales, results showed that small pelagic fish and juvenile cods seem still to play a significant role in their recent diet. These findings are similar to results obtained for SLE beluga whale diet using fatty acid analyses and/or isotopic signatures (Lesage et al., 2001; Loseto et al., 2009; Smith, 2009; Lesage, 2014). Although, it

could be pertinent to analyze PBDE congener ratios of adult cods in order to compare with juvenile individuals.

2.7.2 Behavioural ecology of marine mammals

Beluga whales and harbour seals are permanent residents of SLE. Robillard et al. (2005) have observed by aerial surveys that harbour seal distribution in SLE was non-uniform. Harbour seals were observed from Battures aux Loups Marins to Matane and Godbout to the east, and in the Saguenay River at Saint-Fulgence to the upstream limit (Lavigne et al., 1993; Lesage et al., 1995; Robillard et al., 2005). Nonetheless, in the past, harbour seals had occasionally been seen ascending the St. Lawrence River to the Great Lakes (Allen, 1880; Anderson, 1946; Voegelin, 1969). Harbour seals seem to forage close to haulout sites suggesting that the availability of their prey is an important criteria. It also seems that they prefer to feed on small and medium-sized prey (Hammill et al., 1998; Sjares et al., 2005). During summer, harbour seals are more likely to forage at night due to the dispersal behaviour of their prey during the daylight time (Watts, 1991; Bjørgel et al., 1995; Lesage et al., 1999).

In this study, harbour seals had the highest PBDE concentrations (Fig. 9) and harbour seals are known as a benthic predator (Hammill et al., 1998). Those high concentrations could be related to the fact that POPs with high K_{ow} will tend to partition preferentially in the organic fraction of particulate matter present in sediments and so harbour seals are foraging on benthic prey fish and invertebrates. Some studies have reported that harbour seals located in the Kattegat and western Baltic areas are primarily feeding on bottom fish such as soles (*Solea vulgaris* and *Microstomus kitt*) or gadoids (*Gadus morhua*, *Melanogrammus aeglefinus*, *Merlangius merlangus* and *Trisopterus esmarkii*) (Härkönen, 1987a,b; Anderson et al., 2007). According to Lesage et al. (1999), 40% of dives less than 4 meters deep are associated with feeding events. However, studies have reported that SLE harbour seals are capable of diving to over 500 meters and can last more than 30 minutes (Ries et al., 1997; Schreer and Kovacs, 1997; Tollit et al., 1998; Eguchi and Harvey, 2005). Deep dives have

typically the "U" shape. These type of dives are considered to be mainly associated with feeding since harbour seals quickly reach the bottom and then spend more time at depth swimming horizontally (Tollit et al., 1998). Additionally, some studies have reported that harbour seals in other areas such as Sable Island often dive to depths of more than 80 meters (Bowen et al., 2001). This behaviour is consistent with the results showing that harbour seals can feed on fish located in the Laurentian Channel such as redfish and cods. Even if their areas are essentially coastal, a few satellite locations have already recorded some seasonal distribution patterns of harbour seals near the head of the Laurentian channel suggesting they are occasionally foraging in deep waters (Lesage et al., 2004).

Concerning SLE beluga whales, they can be found close to Ouelle river where there is a high abundance of herrings and capelins during spring (Vladykov, 1944, 1946; Michaud, 1993). During late summer, sand lances are more abundant in SLE (Vladykov, 1946; Mercille and Dagenais, 1987). Recently, some studies have observed some SLE beluga groups in the Gulf of St. Lawrence during winter probably due to ice conditions in Upper and Lower SLE (Kingsley, 1999; Michaud, 1990, 1993; Pippard and Malcolm, 1978; Vladykov, 1944). Gosselin et al. (2014) have also observed a few beluga groups in the Gulf of St. Lawrence on July and August. Thus, SLE beluga whale diet depends on different factors such as seasonal migrations. Beluga whale dives have been studied in the Arctic and it is suggested that as harbour seals, square or "U" shape dives are more associated with benthic foraging behaviour (Martin and Smith, 1992; Martin et al., 1998; Lemieux Lefebvre et al., 2018). These types of dives account for 84% of all submergences deeper than 40 meters (Martin et al., 1998). However, beluga whales can dive as deep as 900 meters and can stay submerged for more than 15 minutes (Ridgway et al., 1984; Hauser et al., 2015). Furthermore, according to Hammill et al. (1998), the beluga whales and the harbour seals have more benthic food habits than other marine mammals in SLE like grey seals or harp seals.

Since 1990, in the SLE, the biomass of small fish like capelins or herrings estimated is higher than biomass of redfish and/or cods in SLE (MPO, 2001; COSEWIC, 2005; DFO,

2006; Brassard et al., 2017). This could explain why these fish may represent an important part of their diet. In contrast, results showed that American eels and rainbow smelts represent a small portion of the diet of the SLE beluga whales. These prey are anadromous/catadromous and so they have a lower occurrence in SLE than permanent residents of SLE. For example, for eels, only the female adults are migrating up the St. Lawrence River (Castonguay et al., 1994).

2.8 Conclusion

PBDE congener ratios measured when PBDE was a contaminant of concern hold the potential to be used as dietary tool in order to identify the main prey of marine mammals. It seems that the diet of beluga whales as well as harbour seals include small and medium-sized fish that are permanent residents of SLE including sand lances, capelins and small cods or redfish. However, this study has some limitations as the availability of potential prey. Some species such as the American plaice (*Hippoglossoides platessoides*) or the lumpfish (*Cyclopterus lumpus*) may represent a part of the recent diet of the marine mammals (Vladykov, 1946; Béland et al., 1995; Lesage et al., 2001; Law et al., 2003). Beluga whales and harbour seals are opportunistic predators and they tend to feed on available and abundant prey. SLE beluga whales have already been observed eating striped basses (*Morone saxatilis*) (R. Michaud, personal communication). Striped bass population have been significantly increased over the past years (DFO, 2017a). Moreover, the number of prey samples was limited in this study and it would be pertinent to analyze more samples of the same time period and weighting the PBDE congener ratios with prey species. Furthermore, it is important to note that approach can only use emergent and persistent POPs.

2.9 Acknowledgments

A special thanks to S. Trottier, B. Gouteux, C. Nozères at DFO for collecting and conducting the PBDE congener sample analysis. This work was funded through a grant from the World Wide Fund for Nature Canada (WWF-Canada). Scholarships provided by the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT), by Institut des sciences de la mer de Rimouski (ISMER) and by Québec-Océan as supplemental funding are gratefully acknowledged.

CHAPITRE III

DÉTERMINATION DES PRINCIPAUX VECTEURS DE CONTAMINATION CHIMIQUE DU BÉLUGA DU SAINT-LAURENT (*DELPHINAPTERUS LEUCAS*) : UNE APPROCHE BASÉE SUR LES RATIOS DES CONGÉNÈRES DE PBDE

AVANT-PROPOS

Auteurs et affiliations

Sophia Ferchiou¹, Alain Caron², Youssouf D. Soubaneh², Richard Saint-Louis², Michel Lebeuf³ et Jean-Pierre Gagné¹

¹ Institut des Sciences de la Mer de Rimouski (ISMER), 310 Allée des Ursulines, Rimouski, QC, Canada, G5L 2Z9

² Université du Québec à Rimouski (UQAR), 300 Allée des Ursulines, Rimouski, QC, Canada, G5L 3A1

³ Institut Maurice-Lamontagne (IML), Pêches et Océans Canada (MPO), 850 route de la Mer, Mont-Joli, QC, Canada, G5H 3Z4

Contribution à l'étude

Le docteur Michel Lebeuf a fourni l'idée originale du projet. Le docteur Alain Caron, ainsi que les professeurs Jean-Pierre Gagné, Youssouf D. Soubaneh et Richard Saint-Louis ont fourni leur aide et conseils tout au long du projet. Ils ont pris part à la lecture et la correction du mémoire et de l'article. La collaboration de S. Trottier, de B. Gouteux et de C. Nozère a grandement contribué aux données sur les différents organismes. En tant qu'auteure principale, j'ai participé au développement du projet, compilé et réalisé les traitements statistiques des données et rédigé la première version du manuscrit. J'ai aussi présenté cette étude aux conférences : *Réunion scientifique annuelle de Québec-Océan* à Rivière-du-Loup (Québec) en novembre 2017, *ECOBIM* à Bordeaux (France) en mai 2018, *Chapitre Saint-Laurent* à Québec (Québec) en juin 2018.

3.1 Résumé

La population du béluga du Saint-Laurent (*Delphinapterus leucas*) est en déclin avec un taux d'environ 1% par année et ce depuis le début des années 2000. La contamination par les polluants organiques persistants (POP) via l'alimentation est un des facteurs qui pourraient jouer un rôle dans le déclin au sein de la population. Des contaminants lipophiles émergents tels que les polybromodiphényléthers (PBDE) ont pu se bioaccumuler de manière importante dans les tissus adipeux des mammifères marins au cours des dernières décennies. Certaines proies du mammifère marin joueraient un rôle important dans le transfert de contaminants. Une nouvelle approche a été développée dans cette étude qui consiste à utiliser les différents ratios des congénères des PBDE afin de cibler les principaux vecteurs de contamination du béluga du Saint-Laurent. Différentes variables exploratoires ont été étudiées telles que les concentrations en PBDE, la position trophique (TP) des organismes, l'occurrence, le facteur de bioamplification (BMF_{TP}), ainsi que le nombre de ratios de PBDE similaires entre les mammifères marins et leurs proies. Les résultats suggèrent que la morue (*Gadus morhua*) et le sébaste (*Sebastes mentella*) représenteraient d'importants vecteurs de contamination pour le béluga mâle et femelle. Cette nouvelle approche pourrait servir d'outil complémentaire afin d'évaluer les proies comme vecteurs de contamination à l'aide de contaminants émergents au sein d'un réseau trophique.

Mots clés: Bélugas, polybromodiphényléthers, alimentation, vecteurs de contamination, modèle

3.2 Determination of the main vectors of contamination for the St. Lawrence Estuary beluga whale (*Delphinapterus leucas*): An approach based on PBDE congener ratios

3.3 Abstract

Despite the application of protective measures, the St. Lawrence Estuary (SLE) beluga whale (*Delphinapterus leucas*) population is slightly declining since the early 2000s. Contamination by food uptake has been ascribed as a major threat of death. Several persistent organic pollutants (POPs) have been bioaccumulated in marine mammal blubber such as the polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). Some contaminated prey may represent a high risk of dietary exposure for SLE beluga whales. The purpose of this study was to develop a chemical approach mainly based on PBDE congener ratios in order to evaluate the potential prey of beluga whales as vector of contamination. Other explanatory variables used included PBDE concentrations, trophic position (TP) calculated from stable isotopes, biomagnification factor (BMF_{TP}), occurrence and/or similar PBDE congener ratios between marine mammal and their prey. Results showed that redfish (*Sebastes mentella*) and cod (*Gadus morhua*) may represent important vectors of contamination for both male and female beluga whales. This new complementary and alternative approach based on the presence of contaminants of concern could be a useful tool to evaluate the vectors of contamination among several potential prey.

Keywords: Beluga whales, polybrominated diphenyl ethers, diet, vectors of contamination, chemical approach

3.4 Introduction

The St. Lawrence Estuary (SLE) beluga whales population (*Delphinapterus leucas*) was reduced from several thousand to a few hundreds of individuals by intensive hunting during the middle of 20th century (Reeves and Mitchell, 1984; MPO, 2007a; COSEPAC, 2014). Even if the population was protected from hunting since 1979, it has slightly declined over the recent decades (Gosselin et al., 2014). The SLE beluga whale population has been assessed as endangered by the *Committee on the Status of Endangered Wildlife in Canada* (COSEWIC) and listed as such under the *Species at Risk Act* (SARA) (COSEPAC, 2014; DFO, 2012). Contamination by food uptake may represent a threat for beluga by favoring the development of some biotic stressors such as parasitic and bacterial infections (Lair et al., 2016; BIOREX, 1999). Some studies have reported that high POP concentrations in marine mammals may negatively affect their immune responses or their reproductive system (Béland et al., 1992; De Guise et al., 1994; Martineau et al., 1994; De Guise et al., 1995, 1998). Defining the main vectors of contamination is essential in order to enable a better monitoring for beluga whales.

Some promising chemical and biochemical methods have been developed allowing an indirect estimation of marine mammal diets. Staple isotopes, fatty acids composition as well as contaminant profiles have already been used as biomarkers in order to assess the diet of predators (Lesage et al., 2001; Law et al., 2003; Krahn et al., 2007; Loseto et al., 2009; Smith, 2009; Rotander et al., 2012). A new approach based on PBDE congener ratios was used to assess the diet of beluga whales. The main prey of harbour seals (*Phoca vitulina concolor*) and SLE beluga whales were determined by using the presence of PBDE congener ratios as dietary tracers (Chapitre II). However, it is crucial to evaluate if the main prey species in the SLE beluga diet play an important role in the transfer of pollutants. The goal in this chapter was to assess the most important vectors of contamination for the marine mammals among the main prey. The potential prey available in this study are : sandworm (*Alitta virens*), American sand lance (*Ammodytes americanus*), capelin (*Mallotus villosus*), Atlantic

herring (*Clupea harengus*), Atlantic cod (*Gadus morhua*), redfish (*Sebastes mentella*), Atlantic tomcod (*Microgadus tomcod*), rainbow smelt (*Osmerus mordax*) and American eel (*Anguilla rostrata*). In this chapter, we combined the PBDE congener ratios used in the previous study with explanatory variables such as Σ PBDE concentration, trophic position (TP) calculated from stable isotopes ($\delta^{15}N$), biomagnification factor (BMF_{TP}), occurrence and/or similar PBDE congener ratios between marine mammal and their prey. The BMF_{TP} allows a predator-prey comparison based on their trophic level and their POP concentrations (Fisk et al., 2001). These variables may provide deeper insights into predator-prey relationships. To our knowledge, this is the first time that such an approach is used as a tool to evaluate vectors of contamination for marine mammals. The approach allowed to gather additional information on the ecology and on the contamination for the SLE beluga whales and harbour seals.

3.5 Material and methods

3.5.1 Data source

PBDE congeners and stable isotopes were analyzed in species samples. Samples were analysed for 11 PBDE congeners according to analytical methods used by Lebeuf et al. (2007) at Maurice Lamontagne Institute, Fisheries and Oceans Canada (DFO). Concerning stable isotopes, skin, muscle and whole organism samples were analyzed for stable carbon (^{12}C ; ^{13}C) and nitrogen (^{14}N ; ^{15}N) isotopes. Samples were freeze-dried and homogenized using a ball mill grinder. The lipid extraction of samples was performed using methanol, dichloromethane and hexane following methods by Lebeuf et al. (2007). Lipids can affect $\delta^{15}\text{N}$. Some corrections are suggested in Lesage (2014) for future analysis. The lipid-free tissue was oven dried, ground using a mortar and pestle. Subsamples were analyzed using a Delta Plus Continuous Flow Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer (Thermo Finnigan) coupled to a Carlo Erba Elemental Analyzer (CHNS-O EA1108). All results were expressed as in delta notation (δ) in parts per thousand (‰) relative to the PeeDee Belemnite (PDB) standards for $\delta^{13}\text{C}$ and atmospheric nitrogen (AIR) standards for $\delta^{15}\text{N}$ according to the equation:

$$\delta X = \left[\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (3.1)$$

where X denoted either ^{13}C or ^{15}N , and R_{sample} is the ratio of the heavy to light isotope sample ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ or $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$). R_{standard} is the ratio of the heavy to light isotope standards.

3.5.2 Data Analysis

The relationship between the PBDE concentrations, the BDE ratios, the trophic position and the habitat was investigated using a distance-based multivariate multiple regression analysis (DISTLM) in combination with a distance-based redundancy analysis (dbRDA) based on the Gower similarity coefficient that measures of proximity for mixed data types (Legendre and Anderson, 1999). The distance measure was determined by using rank correlations between dissimilarity indices (Gower, 1971). The dbRDA is an ordination of response variables and is constrained by the matrix of explanatory variables. The DISTLM is a useful tool for fitting a regression model with explanatory variables (Legendre and Anderson, 1999).

A dbRDA was used in order to predict the vectors of contamination of beluga whales among its potential prey. The dbRDA plot allows to visualize the relative contributions of each of the explanatory variables on the assemblage structure (Legendre and Anderson, 1999). The explanatory variables used were the total PBDE concentration, the number of similar PBDE congener ratios between prey and predator, the occurrence of organisms, the TP, the biomagnification factor (BMF_{TP}) and the PBDE concentration by kcalories ($\mu\text{g/kcal}$). TP, PBDE concentrations and similar PBDE congener ratios in species were already discussed (Chapitre II). The Akaike Information Criterion (AIC) was used as a selection criterion to identify the most parsimonious dbRDA models for predicting the vectors of contamination (Burnham and Anderson, 2003). The PBDE concentration by kcalories was not selected in the best models (not shown). Diagnostic analysis using variance inflation factors (VIF) were also used to quantify the severity of multicollinearity (correlation between variables) (Neter et al., 1996). None of the VIF inspected exceeded 10, suggesting the absence of a high degree of multicollinearity in the variables, so no correction was required. All data analysis were performed using R (RStudio Team, 2015).

In order to determine if PBDE total concentration in potential prey exceeds into belugas due to dietary absorption, the PBDE biomagnification factor (BMF_{TP}) based on predator-

prey relationships comparison and corrected for TP differences was calculated (Eq. 3.2). All concentrations were converted into pg/g lipid weight (l.w.) using the percent lipid content determined in each sample (Eq. 3.3).

$$BMF_{TP} = \frac{[predator]/[prey]}{(TP_{predator})/(TP_{prey})} \quad (3.2)$$

$$\% \text{ lipid content} = \frac{\text{lipid extract weight} \times 100}{\text{tissue wet weight}} \quad (3.3)$$

where [predator] is the concentration in the consumer (pg/g l.w.), [prey] is the concentration in the prey (pg/g l.w.) and TP is the TP based on $\delta^{15}N$ for the predator and prey (Eq. 3.1 and Eq. 3.4). A BMF_{TP} greater than one indicates that biomagnification is occurring from prey to predator.

The relative trophic position (TP) of each organism was calculated from $\delta^{15}N$ using Hussey et al. (2014) model.

$$TP = \frac{\log(\delta^{15}N_{lim} - \delta^{15}N_{base}) - \log(\delta^{15}N_{lim} - \delta^{15}N_{TP})}{k} \quad (3.4)$$

where $\delta^{15}N_{lim}$ represents the saturating isotope limit as TP increases, $\delta^{15}N_{base}$ the isotope value for the baseline consumer in the food web which is equal to 4.72 ± 0.72 , $\delta^{15}N_{TP}$ the consumer isotope value at a given TP and k the rate at which $\delta^{15}N_{TP}$ approaches $\delta^{15}N_{lim}$ per TP step (~ 0.137) calculated from the slope and the intercept of the Hussey et al. (2014) meta-analytical model. Particulate organic matter (POM) samples serve as baseline 1 in the food web model.

3.6 Results

3.6.1 Trophic position

The SLE system consists in at least 5 trophic levels (Figure 13). The relationship between the $\delta^{15}N$ values and the TP is a nonlinear response (Eq. 3.4). The lowest TP is from POM (as baseline) with a mean TP of 1.00. Among the potential prey, TP ranged from 2.32 to 4.27 (Table 5). Sand lance had the lowest TP. Only eel, tomcod and rainbow smelt were the potential prey with a TP above 4. As expected the marine mammals (harbour seals (TP=5.42) and female (TP=5.36) and male beluga whales (TP=5.83)) occupy the highest TP making them apex predator of the SLE food web.

Sandworm and sand lance are the potential prey with the lowest TP value and having a BMF greater than 1.00 (Table 5) due to their low $\Sigma PBDE$ concentrations. However, cod and eel had a TP greater than 3 and a high BMF value suggesting the potential occurrence of biomagnification of those organisms to the predators.

Table 5: BMF_{TP} , occurrence and trophic position (TP) (\pm SEM) of the potential prey

Species	BMF_{TP} Harbour seals	BMF_{TP} Female belugas	BMF_{TP} Male belugas	TP	Occurrence	Reference of the occurrence
Sandworm (<i>Alitta virens</i>)	3.67	3.31	2.49	2.83 ± 0.23	0.60	(Caron et al., 2004)
American sand lance (<i>Ammodytes americanus</i>)	4.35	3.92	2.96	2.32 ± 0.01	0.30	(Mosnier et al., 2016)
Capelin (<i>Mallotus villosus</i>)	1.31	1.18	0.89	2.94 ± 0.02	0.75	(MPO, 2001)
Atlantic herring (<i>Clupea harengus</i>)	1.09	0.98	0.74	3.38 ± 0.09	0.59	(Dutil et al., 2009)
Atlantic cod (<i>Gadus morhua</i>)	2.30	2.07	1.56	3.66 ± 0.04	0.53	(Dutil et al., 2009)
Deepwater redfish (<i>Sebastes mentella</i>)	0.33	0.29	0.56	3.84 ± 0.06	0.45	(Dutil et al., 2009); (MPO, 2007b)
Atlantic tomcod (<i>Microgadus tomcod</i>)	0.27	0.25	0.19	4.22 ± 0.05	0.19	(Caron, 2001)
Rainbow smelt (<i>Osmerus mordax</i>)	0.78	0.71	0.53	4.17 ± 0.02	0.04	(Caron, 2001) ; (De la Chenelière et al., 2015)
American eel (<i>Anguilla rostrata</i>)	1.31	1.19	0.89	4.27 ± 0.08	0.02	(De la Chenelière et al., 2015)

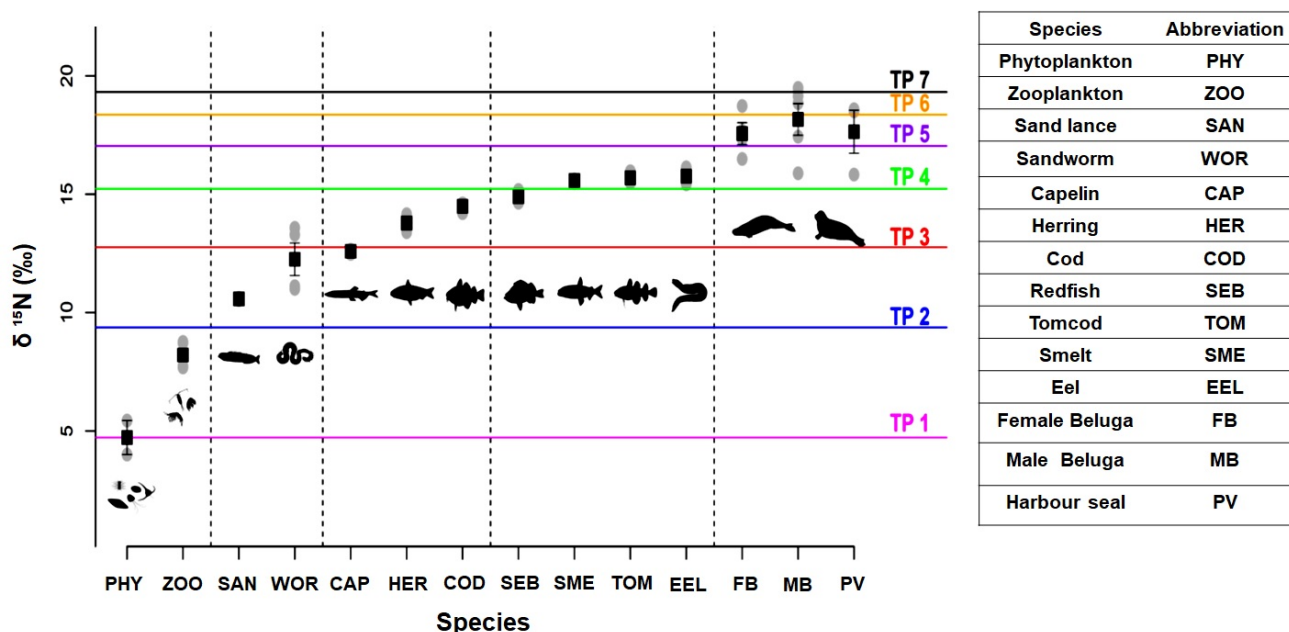


Figure 14: Nitrogen isotopic signatures ($\delta^{15}\text{N}$) of organisms. Trophic position (TP) was calculated from the stable nitrogen isotope values (‰) of potential prey and marine mammals. Particulate organic matter served as baseline (TP=1) of the food web. Each dot represents the $\delta^{15}\text{N}$ values of individuals and the filled squares represent the functional species group mean (\pm SEM). Separating dotted lines are placed between different trophic groups of species.

3.6.2 Characterization of the main vectors of contamination for marine mammals

The first axis was significant for all the dbRDA analysis (Table 6) and explained the great amount of variation between species. The less migratory or more resident species of the St. Lawrence ecosystem are located in the upper section of the dbRDA plot whereas the more migratory species are placed in the lower section of the plot (Fig. 15). For all marine mammals, occurrence and $\sum \text{PBDEs}$ were significant (Table 7) and explained the greatest amount of variation between species. TP was only significant for female beluga whale whereas BMF_{TP} was significant for male belugas.

For the female beluga whales (Fig. 15A) the first two dbRDA axes accounted for 83.9% of the variability of the fitted model and 65.9% of the variation of the entire PBDE ratios

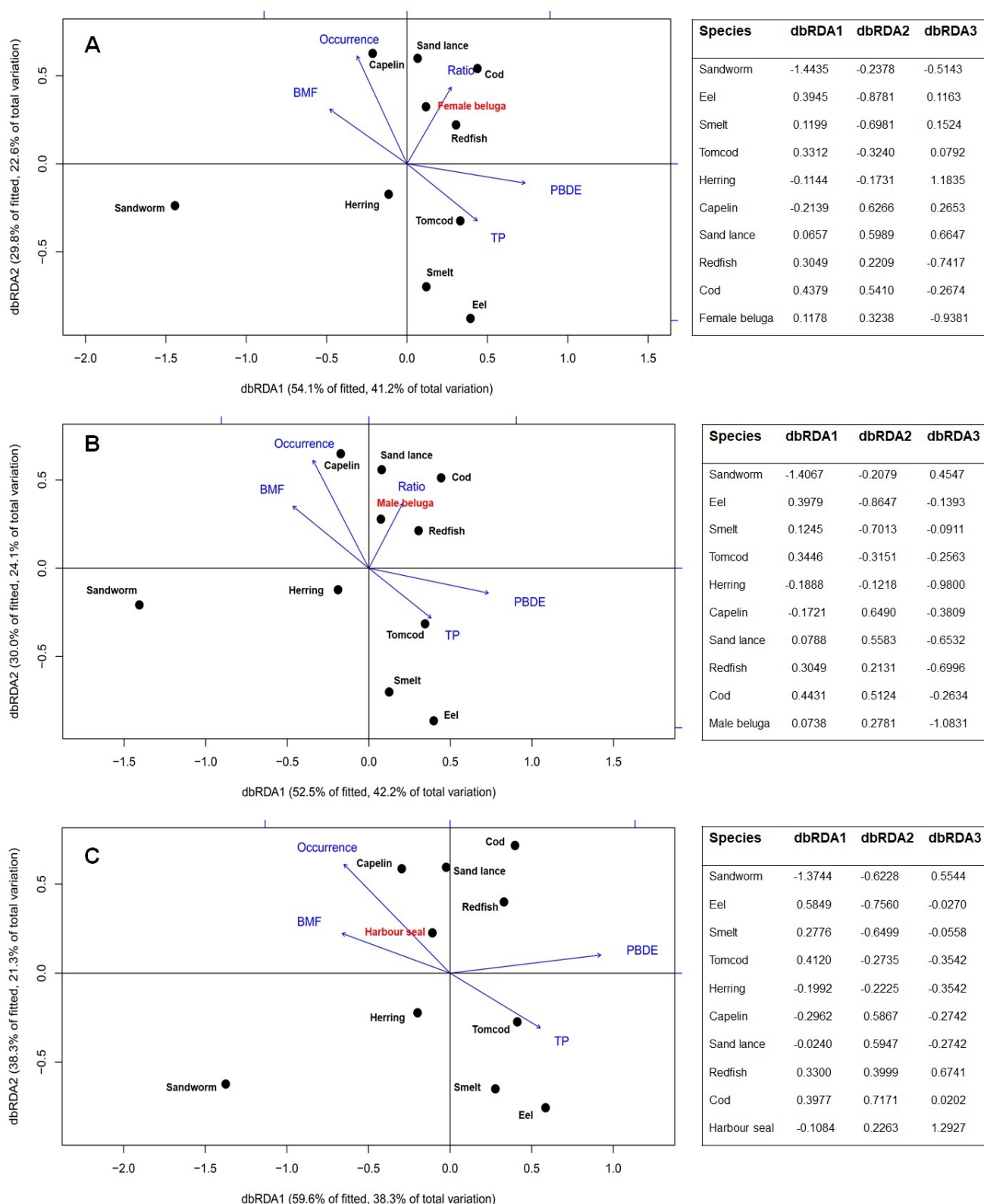


Figure 15: Biplot of distance-based redundancy analysis (dbRDA) showing the variation of PBDE ratios in female (A) and male (B) beluga whales, harbour seals (C) and the potential prey. The DISTLM allows to quantify the variation explained by each explanatory variables. Vectors length is proportional to their contribution to the total variation.

Table 6: Relative contribution of axis across all models using permutation tests. The *pseudo-F* and the *p-value* are shown.

Datasets and axes	<i>pseudo-F</i>	<i>p</i>
Female beluga whales		
dbRDA1	6.821	0.031
dbRDA2	3.924	0.058
dbRDA3	1.595	0.653
dbRDA4	0.734	0.897
dbRDA5	0.112	0.991
Male beluga whales		
dbRDA1	8.614	0.008
dbRDA2	4.912	0.031
dbRDA3	1.908	0.525
dbRDA4	0.882	0.789
dbRDA5	0.084	0.986
Harbour seals		
dbRDA1	5.982	0.021
dbRDA2	3.322	0.121
dbRDA3	0.922	0.824
dbRDA4	0.388	0.846

assemblage patterns of species. The first axis explained 53.6% of the variability of the fitted model and 30.3% of the total variation in PBDE ratios. Occurrence ($r=-0.36$) and BMF_{TP} ($r=-0.51$) were negatively correlated to the first axis whereas $\sum PBDEs$ ($r=0.79$), similar PBDE ratios ($r=0.28$) and TP ($r=0.48$) were positively correlated. On the second axis, TP ($r=-0.33$) had the strongest negative correlations, whereas occurrence ($r=0.66$) had the strongest positive correlation.

For the male beluga whales (Fig. 15B) the first two dbRDA axes accounted for 82.5% of the variability of the fitted model and 66.3% of the variation of the entire PBDE ratios assemblage patterns of species. The first axis explained 52.5% of the variability of the fitted model and 42.2% of the total variation in PBDE ratios. BMF_{TP} ($r=-0.49$) and occurrence ($r=-0.36$) were negatively correlated to the first axis whereas $\sum PBDEs$ ($r=0.77$), TP ($r=0.40$)

Table 7: Relative contribution of terms across all models using permutation tests. The *pseudo-F* and the *p-value* are shown for each set of explanatory variables separately.

Datasets and terms	<i>pseudo-F</i>	<i>p</i>
Female beluga whales		
Occurrence	3.654	0.030
BMF_{TP}	2.770	0.086
TP	3.792	0.016
PBDEs	3.816	0.014
Ratios	0.572	0.695
Male beluga whales		
Occurrence	3.708	0.006
BMF_{TP}	3.404	0.029
TP	1.645	0.148
PBDEs	5.263	0.003
Ratios	2.381	0.095
Harbour seals		
Occurrence	3.249	0.031
BMF_{TP}	2.120	0.100
TP	1.195	0.316
PBDEs	4.050	0.004

and similar PBDE ratios ($r=0.22$) were positively correlated. On the second axis, TP ($r=-0.31$) had the strongest negative correlations, whereas occurrence ($r=0.66$) had the strongest positive correlation.

The closest prey species for both female and male beluga whales are the redfish and the cod showing the low amount of variation between them. That could be due to the high TP, PBDE concentrations and similar PBDE congener ratios of these potential prey with the marine mammals.

For the harbour seals (Fig. 15C), the results of the AIC revealed that the first two dbRDA axes accounted for 87.7% of the variability of the fitted model and 59.6% of the variation of the entire PBDE ratios assemblage patterns of species. The first axis explained

56.4% of the variability of the fitted model and 38.3% of the total variation in PBDE ratios. BMF_{TP} ($r=-0.53$) and occurrence ($r=-0.52$) were negatively correlated to the first axis whereas $\sum PBDEs$ ($r=0.74$) and TP ($r=0.44$) were positively correlated. On the second axis, TP ($r=-0.25$) had the strongest negative correlations, whereas occurrence ($r=0.49$) had the strongest positive correlation. Redfish and cod are also the closest prey species for the harbour seal, following by capelin and sand lance (Fig. 15C). That is explained by the similar distribution of PBDE congener ratios between the marine mammal and the prey.

3.7 Discussion

3.7.1 *Main vectors of contamination*

Some studies have reported that the dietary uptake of POPs may represent an important risk factor of mortality for marine mammals (Béland et al., 1992; DFO, 2012). This study evaluated the most probable vectors of PBDE contamination for SLE harbour seals and beluga whales among a subset of their potential prey by mostly using PBDE congener profiles.

Trophic magnification factors (TMFs) were calculated to determine total PBDE and PBDE congener magnification in the food web (Annexe III p98). Except for BDE-17 and BDE-183, all PBDE congeners showed a positive relationship between their concentrations (lipid corrected) and TP of the organism. This result showed the biomagnification potential of the PBDE congeners in the food web during the time period studied especially for BDE-47 and BDE-99 with the highest TMF values. This is in agreement with previous observation (Fisk et al., 2001) and confirms that PBDEs were contaminants of concern during this time period of this study.

Harbour seals

Harbour seals are one of the most contaminated marine mammals in the SLE (Bernt, 1998). Some studies have compared their concentrations and they were similar or higher than those analysed in NE Atlantic Ocean and the North Sea harbour seal populations (Drescher et al., 1977; Bernt et al., 1999; Shaw et al., 2008). Harbour seals are opportunistic feeders and their diet may consist of secondary piscivores such as cods, flatfish or redfish (Härkönen and Heide-Jørgensen, 1991; Hammill et al., 1998; Sjares et al., 2005; Spitz et al., 2015) (Chapitre II). Among the potential prey studied, redfish would represent a high vector of contamination for harbour seals (Fig. 15). That could be due by its high TP and PBDE concentrations and the similarity in its BDE profiles with the harbour seal (Fig. 9; Fig. 14;

Fig. 12A). Furthermore, as previously discussed, redfish may also represent an important prey for harbour seals (Chapter II).

The stock of redfish was depleted during the years where PBDEs accumulated (Savenkoff et al., 2006; COSEWIC, 2010). Nowadays, redfish stocks are increasing in St. Lawrence system (DFO, 2017b) whereas PBDEs are more restricted. According to recent data, the redfish stocks have been passed from 50 000 tons to 400 000 tons in the last decade (Brassard et al., 2017). Thus, this fish could be a strong vector to transfert contaminants to harbour seals, but also to other mammals. This also suggests that a higher monitoring would be necessary in order to evaluate the contamination of harbour seals through redfish. It is possible that cod stocks may also increase since they are a main predator of redfish. Sand lance and capelin are also prey playing a significant role in the diet of harbour seal (Chapitre II). Even if their TP is low, they may represent important vectors of contamination if their POP concentrations would increase.

SLE beluga whales

As harbour seals, the results showed that cods and redfish may represent the most important vectors of contamination by PBDE among the potential prey for beluga whales. It may be related to the fact that PBDE concentrations are higher in cod and redfish organism and they occupy a high TP in the food web than in small fish. Vladykov (1946) had already observed the high occurrence of cods as well as capelins and sand lances in beluga stomach contents. However, it is possible that beluga whales may eat more of small forage fish. Among the other potential prey, eels and tomcods are also two heavily contaminated prey (Hickie et al., 2000; Yuan et al., 2001; Belpaire and Goemans, 2007). Nevertheless, their occurrence in the SLE beluga habitat is low. This could explain why they are not considered as important vectors of contamination for the marine mammals in this study. Mature female eels are only in SLE a few weeks during fall making them less available for beluga whales to hunt them (Castonguay et al., 1994; Caron and Verreault, 1997).

Since a few years, a new striped bass population (*Morone saxatilis*) is growing in the SLE. Some observations have been reported recently that beluga whales have been seen hunting striped bass in SLE (DFO, 2017a) (R. Michaud, personal communication). Monitoring would be required for its importance in diet and level of contamination.

3.8 Conclusion

PBDE congener ratios are a useful tool to evaluate the potential prey of beluga whales and harbour seals as vector of contamination. This study shows that redfish and atlantic cods may represent important vector of contamination for harbour seals and beluga whales. Nonetheless, some potential prey had not been studied such as American plaice (*Hippoglossoides platessoides*), Atlantic halibut (*Hippoglossus hippoglossus*) or striped bass (*Morone saxatilis*). Those benthic fish may also represent vectors of contamination. Moreover, the possible intrusion of invasive fish in SLE is non-negligible. For example, the presence of the grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) in St. Lawrence River, an invasive Asian carp, has been recently confirmed. Even if several measures have been implemented in order to limit their propagation, their possible presence in the SLE is considered to be a non-negligible risk. Monitoring would be needed in order to level and follow up the PBDE concentrations of potential prey for beluga whales and harbour seals.

3.9 Acknowledgments

A special thanks to S. Trottier, B. Gouteux, C. Nozères at DFO for collecting and conducting the PBDE congener sample analysis. This work was funded primarily through a grant from the World Wide Fund for Nature Canada (WWF-Canada). Scholarships provided by the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT), by Institut des sciences de la mer de Rimouski (ISMER) and by Québec-Océan as supplemental funding are gratefully acknowledged.

CHAPITRE IV

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de ce mémoire était de développer une nouvelle approche chimique à partir de contaminants émergents polybromés dans le but de mieux comprendre la diète récente du béluga du Saint-Laurent. Afin de répondre à cet objectif, cette étude a exploité une banque de données qui a été établie à l'émergence de la contamination par les congénères des PBDE chez le béluga du Saint-Laurent, le phoque commun et leurs proies potentielles. Cette étude a été divisée en deux parties.

La première partie (Chapitre II) visait à déterminer les proies les plus importantes dans la diète des bélugas. Cette partie comprenait une analyse afin de mettre en évidence la distribution, ainsi que la similarité des ratios ($n=66$) des différents congénères de PBDE entre les bélugas du Saint-Laurent et neuf de ses proies potentielles. Au total, 22 échantillons de bélugas mâles et femelles récoltés entre 1999 et 2001 ont pu servir à l'étude. Le prélèvement des différents tissus de béluga du Saint-Laurent dans le cadre du programme des carcasses échouées a permis l'identification et la quantification de onze congénères des PBDE, un POP émergent, lors l'échantillonnage des tissus. Tous les échantillons des proies potentielles ont été récoltés entre 1999 et 2004. Étant donné que la diète du phoque commun, un autre mammifère marin qui réside de manière annuelle dans l'ESL, était déjà documentée, l'approche a pu être testée avec des individus mâles adultes ($n=8$). Afin d'éviter certains biais, un seul genre a été considéré à la fois en ce qui concerne les bélugas. La distribution (%) des différents congénères de PBDE au sein du tissu adipeux cutané des bélugas mâles et femelles étaient non-significative entre eux. Les principaux ratios de PBDE contribuant le plus à la dissimilarité entre les individus mâles et femelles bélugas sont les congénères avec un haut degré de bromation (e.g., 183, 155, 154) (Tableau 4). L'approche établie a permis de confirmer que les petits poissons fourrages comme le lançon et le capelan, ainsi que la morue de l'At-

lantique étaient les espèces proies partageant le plus grand nombre de ratios de PBDE avec les bélugas mâles et femelles. Il est suggéré que ces proies représentaient une part importante dans la diète du béluga du Saint-laurent au début des années 2000. Une analyse des intersections entre les mammifères marins et leurs proies potentielles a montré que le groupe espèces-proies lançon-morue partage le plus grand nombre d'intersections ou de ratios de PBDE avec le béluga mâle et femelle, ainsi que le phoque commun. Le hareng de l'Atlantique pourrait représenter également une petite proie pélagique importante pour la femelle béluga qui s'explique par le fait que, entre mai et juin, ce poisson vient frayer principalement dans la région de Rivière-du-Loup (Munro et al., 1998). Cette zone de l'estuaire est surtout fréquentée par les femelles et les jeunes bélugas. Également, l'estuaire moyen représente une aire de concentration importante pour le poulamon atlantique au stade adulte et juvénile (Mailhot et al., 1988). Selon les résultats obtenus (Chapitre II), le poulamon atlantique serait une proie non-négligeable pour la femelle béluga. Ceci concorde avec d'autres études qui ont utilisé des contenus stomacaux ou des signatures isotopiques (Lesage, 2014; Vladyskov, 1946). Inversement, les espèces de poissons anadromes ou catadromes telles que l'anguille ou l'éperlan arc-en-ciel semblent représenter une part moins importante de la diète des phoques communs et des bélugas. Ainsi, il semblerait que les petits poissons fourrages et les espèces de poissons effectuant moins de migrations représenteraient une part plus importante dans la diète des bélugas. Toutefois, il est important de noter que l'analyse des ratios devrait être pondérée selon l'espèce mangée dans des analyses futures. Par exemple, l'absorption de PBDE via l'ingestion d'une morue entière est probablement beaucoup plus grande que via l'ingestion d'un capelan ou d'un lançon qui contiennent moins de PBDE dans leurs tissus. Ainsi, le nombre de ratios de PBDE dans cette étude nous informe de manière qualitative de la diète d'un prédateur.

La deuxième partie de ce mémoire (Chapitre III) visait à déterminer si les proies partageant le plus de ratios de PBDE avec les bélugas pourraient être une source importante de ces contaminants bromés. Le Chapitre III avait comme objectif de développer une approche pour déterminer les principales proies potentielles pouvant représenter une source de conta-

mination importante pour le béluga et le phoque commun. Les résultats de l'approche mise en place ont montré que la morue, ainsi que le sébaste étaient les proies potentielles représentant d'importants vecteurs de contamination pour le béluga du Saint-Laurent, ainsi que pour le phoque commun. Ceci peut s'expliquer surtout par leurs fortes teneurs en PBDE (Fig. 9), ainsi que leur forte occurrence dans l'habitat essentiel de ces mammifères marins. Ces deux variables exploratoires étaient les seules qui ressortaient significatives pour le béluga mâle et femelles, ainsi que pour le phoque commun (Tableau 7).

Comme perspectives futures, il serait pertinent d'étendre cette approche pour la diète récente du béluga du Saint-Laurent en intégrant un plus grand nombre d'espèces proies comme le bar rayé, la plie canadienne ou encore la grosse poule de mer. De plus, il serait intéressant de poursuivre la caractérisation de la diète récente des bélugas du Saint-Laurent par l'utilisation d'un autre POP émergent comme outil complémentaire afin de faire un suivi temporel sur son alimentation. Le Tris (2-chloro-1-méthylethyl) phosphate (TCPP) est un POP émergent utilisé comme additif ignifuge dans la mousse de polyuréthane depuis les dernières années (Environnement Canada, 2016). Également, dans l'optique d'améliorer les stratégies de conservation du béluga du Saint-Laurent, il serait pertinent d'effectuer un suivi régulier sur l'abondance de ses espèces proies dans l'habitat essentiel du mammifère marin qui représentent un haut risque de contamination pour ce dernier. Enfin, il pourrait s'avérer pertinent de développer de nouvelles approches indirectes complémentaires. Par exemple, Nelson et al. (2018) ont utilisé les ratios isotopiques avec le strontium ($\delta^{87}Sr/\delta^{86}Sr$) incorporés dans les structures osseuses des organismes afin de déterminer et d'identifier des changements dans les comportements alimentaires de la population de bélugas à Cook Inlet, en Alaska. Un fort ratio isotopique en strontium indiquerait une plus grande préférence pour les proies privilégiant des écosystèmes estuariens que ceux en eau douce. Une autre technique complémentaire récemment utilisée consiste à utiliser les valeurs en $\delta^{15}N$ dans les acides aminés essentiels chez les organismes tels que la phénylalanine ou la leucine (Chikaraishi et al., 2014). Cette approche indirecte permet de déterminer les organismes constituant la base du réseau trophique et, ainsi, d'évaluer s'il y a un changement dans l'alimentation des

prédateurs étudiés. Par ailleurs, il est possible de calculer la position trophique des organismes étudiés à partir de ces valeurs (Chikaraishi et al., 2014). Comme autre approche indirecte complémentaire, il serait intéressant d'utiliser l'ADN contenu dans les estomacs de carcasses de bélugas échoués afin d'identifier et de quantifier ses proies potentielles. Carreon-Martinez et al. (2011) ont déjà exploité cette approche afin de déterminer la diète de certaines espèces de poissons dans les Grands Lacs.

RÉFÉRENCES

- Aguilar, A. and Borrell, A., 1990. Patterns of lipid contents and stratification in the blubber of fin whales (*Balaenoptera physalus*). *Journal of Mammalogy*, 71(4):544–554.
- Allen, J. A., 1880. *History of North American pinnipeds: A monograph of the walruses, sea-lions, sea-bears and seals of North America*. No 12, US Government Printing Office, 785 p.
- Anderson, R. M., 1946. *Catalogue of Canadian recent mammals*. National Museum of Canada. Bulletin 102, 238 p.
- Anderson, S. M., Teilmann, J., Harders, P. B., Hansen, E. H., and Hjøllund, D., 2007. Diet of harbour seals and great cormorants in Limfjord, Denmark: interspecific competition and interaction with fishery. *ICES Journal of Marine Science*, 64(6):1235–1245.
- Arsen'yev, V. A., 1939. The Distribution and Migration of Whales in the Far East. *Izvestiya TINRO*, 15:1–109.
- Beaumier, F., 2014. *Évaluation des risques écotoxicologiques des polybromodiphényléthers*. Essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement et développement durable, Maîtrise en environnement, Université de Sherbrooke, 94 p.
- Béland, P., DeGuise, S., and Plante, R., 1992. *Toxicologie et pathologie des mammifères marins du Saint-Laurent*. Institut national d'écotoxicologie du Saint-Laurent. Fonds pour la toxicologie faunique du Fond mondial pour la nature, 99 p.
- Béland, P., DeGuise, S., Lair, S., Martineau, D., and Mikealian, I., 1995. Mortalités de bélugas observées dans le Saint-Laurent en 1995. *INESL, Rimouski, QC, for the Department of Fisheries and Oceans, Mont-Joli, QC*.
- Belpaire, C. and Goemans, G., 2007. Eels: Contaminant cocktails pinpointing environmental contamination. *ICES Journal of Marine Science*, 64(7):1423–1436.
- Bernt, K. E., 1998. *PCBs and organochlorine pesticides found in harbour and grey seals from the St. Lawrence Estuary, Québec, Canada*. University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Bernt, K. E., Hammill, M. O., Lebeuf, M., and Kovacs, K. M., 1999. Levels and patterns of PCBs and OC pesticides in harbour and grey seals from the St Lawrence Estuary, Canada. *Science of the Total Environment*, 243:243–262.
- BIOREX, 1999. *Caractérisation biophysique et des usages d'un secteur retenu pour la détermination d'une zone de protection marine dans l'estuaire du Saint-Laurent*. Vol. 2, Rapport produit pour le ministère des Pêches et des Océans du Canada en collaboration avec le Groupe de recherche et d'éducation sur le milieu marin (GREMM) et la Société Duvetnor Ltée., 486 p.

- Birnbaum, L. S. and Staskal, D. F., 2004. Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? *Environmental Health Perspectives*, 112(1):9–17.
- Bjørngel, A., Thompson, D., Hammond, P., Fedak, M., Bryant, E., Aarefjord, H., Roen, R., and Olsen, M., 1995. Habitat use and diving behaviour of harbour seals in a coastal archipelago in Norway. *Developments in Marine Biology*, 4:211–223.
- Bluhm, B. A. and Gradinger, R., 2008. Regional variability in food availability for arctic marine mammals. *Ecological Applications*, 18(sp2):S77–S96.
- Bocherens, H., 1999. Isotopes stables et reconstitution du régime alimentaire des hominidés fossiles: une revue. 11(3):261–287.
- Bowen, W. D., 2011. Sources of Bias and Uncertainty in Seal Diet Composition: Hard Part and Fatty Acid Analysis. *Canadian Science Advisory Secretariat, Research Document*, 2011/025.
- Bowen, W. D., Iverson, S. J., Boness, D. J., and Oftedal, O. T., 2001. Foraging effort, food intake and lactation performance depend on maternal mass in a small phocid seal. *Functional Ecology*, 15(3):325–334.
- Branchi, I., Alleva, E., and Costa, L. G., 2002. Effects of perinatal exposure to a polybrominated diphenyl ether (PBDE 99) on mouse neurobehavioural development. *NeuroToxicology*, 23(3):375–384.
- Brassard, C., Bourdages, H., Duplisea, D., Gauthier, J., and Valentin, A., 2017. L'état des stocks de sébaste (*Sebastes fasciatus* et *S. mentella*) de l'unité 1 (golfe du Saint-Laurent) en 2015. Secrétariat canadien de consultation scientifique du MPO. Document de recherche 2017/023:ix + 54 p.
- Budge, S. M., Iverson, S. J., and Koopman, H. N., 2006. Studying trophic ecology in marine ecosystems using fatty acids: a primer on analysis and interpretation. *Marine Mammal Science*, 22(4):759–801.
- Burnham, K. P. and Anderson, D. R., 2003. *Model selection and multimodel inference: a practical information-theoretic approach*. publisher=Springer Science & Business Media.
- Caron, A., Desrosiers, G., Olive, P. J. W., Retière, C., and Nozais, C., 2004. Comparison of diet and feeding activity of two polychaetes, *nephtys caeca* (fabricius) and *nereis virens* (sars), in an estuarine intertidal environment in québec, canada. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 304(2):225–242.
- Caron, F., 2001. *Biodiversité ichtyologique à la rencontre de l'estuaire fluvial et moyen du Saint-Laurent en 2000*. Québec: Québec, Société de la faune et des parcs du Québec, 61 p.

- Caron, F. and Verreault, G., 1997. Estimation du stock d'anguille d'amerique (*anguilla rostrata*) argentée en dévalaison dans le bas saint-laurent et son taux d'exploitation en 1996. *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences*, No 1296, pages 94–105.
- Carreon-Martinez, L., Johnson, T. B., Ludsin, S. A., and Heath, D. D., 2011. Utilization of stomach content DNA to determine diet diversity in piscivorous fishes. *Journal of Fish Biology*, 78(4):1170–1182.
- Castonguay, M., Dutil, J.-D., and Desjardins, C., 1989. Distinction between american eels (*anguilla rostrata*) of different geographic origins on the basis of their organochlorine contaminant levels. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 46(5):836–843.
- Castonguay, M., Hodson, P. V., Couillard, C. M., Eckersley, M. J., Dutil, J.-D., and Verreault, G., 1994. Why is recruitment of the American eel, *Anguilla rostrata*, declining in the St. Lawrence River and Gulf? *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 51(2): 479–488.
- Chikaraishi, Y., Steffan, S. A., Ogawa, N. O., Ishikawa, N. F., Sasaki, Y., Tsuchiya, M., and Ohkouchi, N., 2014. High-resolution food webs based on nitrogen isotopic composition of amino acids. *Ecology and Evolution*, 4(12):2423–2449.
- Christensen, J. H. and Platz, J., 2001. Screening of polybrominated diphenyl ethers in blue mussels, marine and freshwater sediments in Denmark . *Journal of Environmental Monitoring*, 3(5):543–547.
- Clarke, K. R., 1993. Non-parametric multivariate analyses of changes in community structure. *Australian Journal of Ecology*, 18(1):117–143.
- CMP, 2011. *Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in the Canadian Environment*. Environmental Monitoring and Surveillance in support of the Chemicals Management Plan, Environment Canada, 12 p.
- Conversano, M., 2013. *Utilisation d'un habitat particulier par le béluga (*Delphinapterus leucas*) du Saint-Laurent: Fréquentation interannuelle, saisonnière, circadienne et tidale de l'embouchure du Saguenay*. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Rimouski, Rimouski, 191 p.
- COSEPAC, 2014. Évaluation et rapport de situation du COSEPAC sur le béluga, *Delphinapterus leucas*, population de l'estuaire du Saint-Laurent au Canada. *Comité sur la situation des espèces en péril au Canada*, pages Ottawa. xiv + 73 p.
- COSEWIC, 2005. Assessment and update status report on the Atlantic cod (*Gadus morhua*), in Canada. *Committee on the Status of Endangered Wildlife in Canada*, pages Ottawa. xi + 76 pp.

- COSEWIC, 2010. COSEWIC assessment and status report on the Deepwater Redfish/Acadian Redfish complex *Sebastes mentella* and *Sebastes fasciatus* in Canada. *Committee on the Status of Endangered Wildlife in Canada*, pages Ottawa. x + 80 pp.
- Costa, L. G. and Giordano, G., 2007. Developmental neurotoxicity of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *NeuroToxicology*, 28:1047–67.
- Couillard, D., 1982. Evaluation des teneurs en composés organochlores dans le fleuve, l'estuaire et le golfe saint-laurent, canada. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 3(4):239–270.
- Crawford, K., McDonald, R. A., and Bearhop, S., 2008. Applications of stable isotope techniques to the ecology of mammals. *Mammal Review*, 38(1):87–107.
- Darnerud, P. O., 2003. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment International*, 29(6):841–853.
- Darnerud, P. O., Eriksen, G. S., Johannesson, T., Larsen, P. B., and Viluksela, M., 2001. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure and toxicology. *Environmental Health Perspectives*, 109(Suppl 1):49–68.
- De Guise, S., Lagacé, A., and Béland, P., 1994. Tumors in St. Lawrence beluga whales (*Delphinapterus leucas*). *Veterinary Pathology*, 31(4):444–449.
- De Guise, S., Martineau, D., Béland, P., and Fournier, M., 1995. Possible mechanisms of action of environmental contaminants on St. Lawrence beluga whales (*Delphinapterus leucas*). *Environmental Health Perspectives*, 103(Suppl 4):73–77.
- De Guise, S., Martineau, D., Béland, P., and Fournier, M., 1998. Effects of in vitro exposure of beluga whale leukocytes to selected organochlorines. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 55(7):479–493.
- De la Chenelière, V., Paradis, Y., Richard, G., Lecomte, F., and Mingelbier, M., 2015. Les poissons du chenal de navigation et des autres habitats profonds du fleuve Saint-Laurent. *Direction de la faune aquatique, ministère des Forêts, de la Faune et des Parcs*, page 70 p.
- De March, B. G. E. and Postma, L. D., 2003. Molecular genetic stock discrimination of belugas (*Delphinapterus leucas*) hunted in eastern Hudson Bay, Northern Quebec, Hudson Strait, and Sanikiluaq (Belcher Islands), Canada, and comparisons to adjacent populations. *Arctic*, 56:111–124.
- De March, B. G. E., Maiers, L. D., and Friesen, M. K., 2002. An overview of genetic relationships of Canadian and adjacent populations of belugas (*Delphinapterus leucas*) with emphasis on Baffin Bay and Canadian eastern Arctic populations. *NAMMCO Scientific Publications*, 4:17–38.

- De Wit, C. A., Alaei, M., and Muir, D. C., 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. *Chemosphere*, 64(2):209–233.
- DeCarlo, V. J., 1979. Studies on brominated chemicals in the environment. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 320(1):678–681.
- DeNiro, M. J. and Epstein, S., 1977. *Mechanism of Carbon Isotope Fractionation Associated with Lipid Synthesis*. Science, New Series. Vol.197, no 4300, American Association for the Advancement of Science, 263 p.
- Desforges, J. P., Ross, P. S., and Loseto, L. L., 2013. Metabolic transformation shapes polychlorinated biphenyl and polybrominated diphenyl ether patterns in beluga whales (*Delphinapterus leucas*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32(5):1132–1142.
- DFO, 2006. Stock Assessment Report on Southern Gulf of St. Lawrence (4T) Herring. *Canadian Science Advisory Secretariat, Research Document*, 2006/016.
- DFO, 2012. Recovery Strategy for the beluga whale (*Delphinapterus leucas*) St. Lawrence Estuary population in Canada. *Species at Risk Act Recovery Strategy Series*, Fisheries and Oceans Canada, Ottawa. x + 87 p.
- DFO, 2017a. Report on the Progress of Recovery Strategy Implementation for the Striped Bass (*Morone saxatilis*) St. Lawrence River Population in Canada for the Period 2011–2016. *Species at Risk Act Recovery Strategy Series*, Fisheries and Oceans Canada, Ottawa. v + 27 p.
- DFO, 2017b. Update of Main Indicators of Stock Status for Units 1 and 2 Redfish in 2016. *Canadian Science Advisory Secretariat, Research Document*, 2017/023.
- Diamond, M., Abbasi, G., Soehl, A., and Murray, M., 2014. Great Lakes PBDE reduction project summary paper No. 3: PBDE reduction metrics. Retrieved from <http://glc.org/files/projects/pbde/PBDE-Metrics-SummaryPaper20140415.pdf>.
- Dietrich, J. P., Strickland, S. A., Hutchinson, G. P., Van Gaest, A. L., Krupkin, A. B., Ylitalo, G. M., and Arkoosh, M. R., 2015. Assimilation efficiency of pbde congeners in chinook salmon. *Environmental Science & technology*, 49(6):3878–3886.
- Drescher, H. E., Harms, U., and Huschenbeth, E., 1977. Organochlorines and heavy metals in the harbour seal *Phoca vitulina* from the German North Sea Coast. *Marine Biology*, 41(1):99–106.
- Dutil, J.-D., Nozères, C., Scallon-Chouinard, P. M., Van Guelpen, L., Bernier, D., Proulx, S., Miller, R., and Savenkoff, C., 2009. Poissons connus et méconnus des fonds marins du Saint-Laurent. *Le Naturaliste Canadien*, 133(2):70–82.
- Eguchi, T. and Harvey, J. T., 2005. Diving behavior of the Pacific harbor seal (*Phoca vitulina richardii*) in Monterey Bay, California. *Marine Mammal Science*, 21(2):283–295.

- Ellis, S., Franks, D. W., Natrass, S., Currie, T. E., Cant, M. A., Giles, D., Balcomb, K. C., and Croft, D. P., 2018. Analyses of Ovarian Activity Reveal Repeated Evolution of Post-Reproductive Lifespans in Toothed Whales. *Scientific Reports*, 8(1):12833.
- Environnement Canada, 2006. *Canadian Environmental Protection Act, 1999. Ecological Screening Assessment Report on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)*. 34 p.
- Environnement Canada, 2009a. *State of the science report on the bioaccumulation and transformation of Decabromodiphenyl Ether. Canadian Environmental Protection Act Review*. 155 p.
- Environnement Canada, 2009b. *Rapport d'évaluation écologique préalable des polybromodiphényléthers (PBDE)*. 57 p.
- Environnement Canada, 2010. *Stratégie de gestion des risques pour les polybromodiphényléthers (PBDE)*. 17 p.
- Environnement Canada, 2016. *Cadre de gestion des risques pour le phosphate de tris(2-chloro-1-méthyléthyle) (TCPP)*. 20 p.
- Fisk, A. T., Hobson, K. A., and Norstrom, R. J., 2001. Influence of chemical and biological factors on trophic transfer of persistent organic pollutants in the Northwater Polynya marine food web. *Environmental Science & Technology*, 35(4):732–738.
- Gascon, D., 2003. Redfish Multidisciplinary Research Zonal Program (1995-1998). *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences, No 2462*.
- Gilbert Pawlik, S., 2011. *Devenir des polybromodiphényléthers et des alkylphénols dans les filières de traitement des eaux usées: cas des fonctionnements optimisés par temps sec et dégradés par temps de pluie*. Sciences de la Terre. Université Paris-Est. Français. NNT : 2011PEST1082. pastel00704869.
- Gosselin, J.-F., Hammill, M. O., and Mosnier, A., 2014. Summer abundance indices of St. Lawrence Estuary beluga (*Delphinapterus leucas*) from a photographic survey in 2009 and 28 line transect surveys from 2001 to 2009. *Canadian Science Advisory Secretariat, Research Document*, 2014/021:iv + 52 p.
- Gouteux, B., Lebeuf, M., Muir, D., and Gagné, J.-P., 2003. Levels and Temporal Trends of Toxaphene Congeners in Beluga Whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence Estuary, Canada. *Environmental Science & Technology*, 37(20):4603–4609.
- Gower, J. C., 1966. Some distance properties of latent root and vector methods used in multivariate analysis. *Biometrika*, 53(3-4):325–338.
- Gower, J. C., 1971. A general coefficient of similarity and some of its properties. *Biometrics*, pages 857–871.

- Grégoire, F. and Beaulieu, J.-L., 2011. Atlantic herring (*Clupea harengus harengus* L.) on the Quebec North Shore (NAFO Division 4S) in 2010. *Canadian Science Advisory Secretariat Research Document 2011/019*, vi + 102 pp.
- Hammill, M. O., Lesage, V., and Iverson, S., 1998. Niveau trophique et habitudes alimentaires des bélugas et des phoques communs de l'estuaire du Saint-Laurent déterminé à partir de l'analyse des rapports d'isotopes stables de carbone et d'azote. *Rapport final présenté à Parcs Canada*.
- Hammill, M. O., Measures, L. N., Gosselin, J.-F., and Lesage, V., 2007. *Lack of recovery in St. Lawrence Estuary beluga*. Canadian Science Advisory Secretariat.
- Härkönen, T., 1987a. Influence of Feeding on Haul-Out Patterns and Sizes of Sub-Populations in Harbor Seals. *Netherlands Journal of Sea Research*, 21(4):331–339.
- Härkönen, T., 1987b. Seasonal and regional variations in the feeding habits of the harbour seal, *Phoca vitulina*, in the Skagerrak and the Kattegat. *Journal of Zoology*, 213(3):535–543.
- Härkönen, T. and Heide-Jørgensen, M.-P., 1991. The harbour Seal *Phoca vitulina* as a predator in the Skagerrak. *Ophelia*, 34(3):191–207.
- Hauksson, E. and Bogason, V., 1997. Comparative Feeding of Grey (*Halichoerus grypus*) and Common Seals (*Phoca vitulina*) in Coastal Waters of Iceland, with a Note on the Diet of Hooded (*Cystophora cristata*) and Harp Seals (*Phoca groenlandica*). *Journal of Northwest Atlantic Fishery Science*, 22(1):125–135.
- Hauser, D. D. W., Laidre, K. L., Parker-Stetter, S. L., Horne, J. K., Suydam, R. S., and Richard, P. R., 2015. Regional diving behavior of Pacific Arctic beluga whales *Delphinapterus leucas* and possible associations with prey. *Marine Ecology Progress Series*, 541: 245–264.
- Heide-Jørgensen, M.-P. and Teilmann, J., 1994. Growth, reproduction, age structure and feeding habits of white whales (*Delphinapterus leucas*) in West Greenland waters. *Meddelelser Om Grønland-Bioscience*, 39:195–212.
- Hickie, B. E., Mackay, D., and De Koning, J., 1999. Lifetime pharmacokinetic model for hydrophobic contaminants in marine mammals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(11):2622–2633.
- Hickie, B. E., Kingsley, M. C. S., Hosdon, P. V., Muir, D. C. G., Béland, P., and Mackay, D., 2000. A modelling-based perspective on the past, present, and future polychlorinated biphenyl contamination of the St. Lawrence beluga whale (*Delphinapterus leucas*) population. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 57(S1):101–112.

- Hites, R. A., 2006. *Persistent organic pollutants in the Great Lakes*. Handbook in Environmental Chemistry, vol. 5N, Springer-Verlag, Berlin & Heidelberg, Germany, p. 430.
- Hobson, K. A., 1999. Tracing origins and migration of wildlife using stable isotopes: a review. *Oecologia*, 120(3):314–326.
- Hobson, K. A. and Welch, H. E., 1992. Determination of trophic relationships within a high Arctic marine food web using $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analysis. *Marine Ecology Progress Series*, 84:9–18.
- Houde, M., Hoekstra, P. F., and Solomon, K. R., 2005. Organohalogen contaminants in delphinoid cetaceans. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 184:1–57.
- Hussey, N. E., Macneil, M. A., McMeans, B. C., Olin, J. A., Dudley, S. F., Cliff, G., Wintner, S. P., Fennessy, S. T., and Fisk, A. T., 2014. Rescaling the trophic structure of marine food webs. *Ecology Letters*, 17(2):239–50.
- Iverson, S. J., 2009. Tracing aquatic food webs using fatty acids: from qualitative indicators to quantitative determination. *Lipids in aquatic ecosystems*, pages 281–308.
- Kelly, B. C., Ikonomou, M. G., Blair, J. D., and Gobas, F. A. P. C., 2008. Bioaccumulation behaviour of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a Canadian Arctic marine food web. *Science of The Total Environment*, 401(1-3):60–72.
- Kinani, S. B., Bouchonnet, S., Abjean, J., and Campargue, C., 2007. Le point sur les polybromodiphényl'éthers : contamination environnementale et méthodes physico-chimiques d'analyse. *Spectra analyse*, 36(255):18–25.
- Kingsley, M. C. S., 1999. Population indices and estimates for the belugas of the St Lawrence estuary. *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences*, No 2266, pages vii + 27 pp.
- Kleinenberg, S., Yablokov, A. V., Belkovich, B. M., and Tarasevich, M. N., 1969. *Beluga (Delphinapterus leucas): Investigation of the species*. Israel Program for Scientific Translation.
- Klosterhaus, S. L., Dreis, E., and Baker, J. E., 2011. Bioaccumulation kinetics of polybrominated diphenyl ethers from estuarine sediments to the marine polychaete, *Nereis virens*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(5):1204–1212.
- Koopman, H. N., Iverson, S. J., and Gaskin, D. E., 1996. Stratification and age-related differences in blubber fatty acids of the male harbour porpoise (*Phocoena phocoena*). *Journal of Comparative Physiology B-Biochemical Systemic and Environmental Physiology*, 165(8):628–639.

- Krahn, M., Herman, D. P., Matkin, C. O., Durban, J. W., Barrett-Lennard, L., Burrows, D. G., Dahlheim, M. E., Black, N., LeDuc, R. G., and Wade, P. R., 2007. Use of chemical tracers in assessing the diet and foraging regions of eastern North Pacific killer whales. *Marine Environmental Research*, 63(2):91–114.
- Krahn, M. M., Herman, D. P., Ylitalo, G. M., Sloan, C. A., Burrows, D. G., Hobbs, R. C., Mahoney, B. A., Yanagida, G. S. K., and Calambokidis, J., 2003. Blubber stratification in white whales and killer whales: variability in contaminant concentrations, fatty acid profiles, lipid percent and lipid class profiles that has implications for biopsy sampling. *International Whaling Commission, Research Paper SC/55 E*, 3:1–22.
- La Guardia, M. J., Hale, R. C., and Harvey, E., 2006. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environmental Science & Technology*, 40(20):6247–6254.
- Lair, S., Measures, L. N., and Martineau, D., 2016. Pathologic Findings and Trends in Mortality in the Beluga (*Delphinapterus leucas*) Population of the St Lawrence Estuary, Quebec, Canada, From 1983 to 2012. *Veterinary Pathology*, 53(1):22–36.
- Lavigne, L., Hammill, M. O., and Asselin, S., 1993. *Distribution et biologie des phoques et autres mammifères marins dans la région du parc marin du Saguenay*. Ministère des pêches et des océans, Institut Maurice-Lamontagne.
- Law, R. J., Alae, M., Allchin, C. R., Boon, J. P., Lebeuf, M., Lepom, P., and Stern, G. A., 2003. Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife. *Environment International*, 29(6):757–770.
- Law, R. J., Covaci, A., Harrad, S., Herzke, D., Abdallah, M. A.-E., Fernie, K., Toms, L.-M. L., and Takigami, H., 2014. Levels and trends of PBDEs and HBCDs in the global environment: Status at the end of 2012. *Environment International*, 65:147–158.
- Lebeuf, M., 2009. La contamination du béluga de l'estuaire du Saint-Laurent par les polluants organiques persistants en revue. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 22(2):199–233.
- Lebeuf, M., Goutteux, B., Measures, L., and Trottier, S., 2004. Levels and temporal trends (1988-1999) of polybrominated diphenyl ethers in beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence Estuary, Canada. *Environmental Science & Technology*, 38(11):2971–2977.
- Lebeuf, M., Noël, M., Trottier, S., and Measures, L., 2007. Temporal trends (1987-2002) of persistent, bioaccumulative and toxic (PBT) chemicals in beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence Estuary, Canada. *Science of the Total Environment*, 383(1-3):216–231.

- Lebeuf, M., Measures, L., Noel, M., Raach, M., and Trottier, S., 2014a. A twenty-one year temporal trend of persistent organic pollutants in St. Lawrence Estuary beluga, Canada. *Science of the Total Environment*, 485:377–386.
- Lebeuf, M., Raach, M., Measures, L., Ménard, N., and Hammill, M. O., 2014b. Temporal trends of PBDEs in adult and newborn beluga (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence Estuary. *Canadian Science Advisory Secretariat, Research Document*, pages 2013/120. v + 11 p.
- Lebrun, J. D., Leroy, D., Giusti, A., Gourlay-Francé, C., and Thombé, J.-P., 2014. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in *Gammarus pulex*: Relative importance of different exposure routes and multipathway modeling. *Aquatic Toxicology*, 154: 107–113.
- Legendre, P. and Anderson, M. J., 1999. Distance based redundancy analysis testing multispecies responses in multifactorial ecological experiments. *Ecological Monographs*, 69 (1):1–24.
- Lemieux Lefebvre, S., Lesage, V., Michaud, R., and Humphries, M. M., 2018. Classifying and combining herd surface activities and individual dive profiles to identify summer behaviours of beluga (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence Estuary, Canada. *Canadian Journal of Zoology*, 96(5):393–410.
- Lentfer, J., 1988. *Selected marine mammals of Alaska: Species accounts with research and management recommendations*. Marine Mammal Commission, Washington, D.C., USA.
- Lesage, V., 2014. *Trends in the trophic ecology of St. Lawrence beluga (Delphinapterus leucas) over the period 1988-2012, based on stable isotope analysis*. Canadian Science Advisory Secretariat, Research document, iv + 25 p., Ottawa, ON.
- Lesage, V., Hammill, M. O., and Kovacs, K. M., 1995. *Harbour seal (Phoca vitulina) and grey seal (Halichoerus grypus) abundance in the St. Lawrence Estuary*. Fisheries and Oceans, Canada, 19 p.
- Lesage, V., Hammill, M. O., and Kovacs, K., 1999. Functional classification of harbor seal (*Phoca vitulina*) dives using depth profiles, swimming velocity, and an index of foraging success. *Canadian Journal of Zoology*, 77(1):74–87.
- Lesage, V., Hammill, M. O., and Kovacs, K. M., 2001. Marine mammals and the community structure of the Estuary and Gulf of St Lawrence, Canada: evidence from stable isotope analysis. *Marine Ecology Progress Series*, 210:203–221.
- Lesage, V., Hammill, M. O., and Kovacs, K. M., 2004. Long-distance movements of harbour seals (*Phoca vitulina*) from a seasonally ice-covered area, the St. Lawrence River estuary, Canada. *Canadian Journal of Zoology*, 82(7):1070–1081.

- Lesage, V., Measures, L. N., Mosnier, A., Lair, S., Michaud, R., and Béland, P., 2014. *Mortality patterns in St. Lawrence Estuary beluga (Delphinapterus leucas), inferred from the carcass recovery data, 1983-2012*. Canadian Science Advisory Secretariat, Research document, 27 p., Ottawa, ON.
- Loseto, L. L., Stern, G. A., Connelly, T. L., Deibel, D., Gemmill, B., Prokopowicz, A., Fortier, L., and Ferguson, S. H., 2009. Summer diet of beluga whales inferred by fatty acid analysis of the eastern Beaufort Sea food web. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 374(1):12–18.
- Lowry, L. F., Frost, K. J., and Seaman, G. A., 1986. Investigations of belukha whales in coastal waters of western and northern Alaska. III. Food habits. *Fairbanks: Alaska Department of Fish and Game*, pages 359–391.
- Madsen, T., Lee, S., and Olle, T., 2003. Growing Threats: Toxic Flame Retardants and Children's Health. *Environmental California Research and Policy Center*.
- Mailhot, Y., Scrosati, J., and Bourbeau, D., 1988. *La population du poulamon atlantique de la Pérade: bilan, état de la situation actuelle en 1988 et nouveaux aspects de l'écologie de l'espèce. Ministère du Loisir, de la Chasse et de la Pêche, Direction régionale de Trois-Rivières. Service de l'aménagement et de l'exploitation de la faune*.
- Malmvarn, A., Zebuhr, Y., Kautsky, L., Bergman, A., and Asplund, L., 2008. Hydroxylated and methoxylated diphenyl ethers and polybrominated dibenzo-p-dioxins in red alga and cyanobacteria living in the Baltic Sea. *Chemosphere*, 72(6):910–916.
- Marchand, C., Simard, Y., and Gratton, Y., 1999. Concentration of capelin (*Mallotus villosus*) in tidal upwelling fronts at the head of the Laurentian Channel in the St. Lawrence Estuary. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 56(10):1832–1848.
- Martin, A. R. and Smith, T. G., 1992. Deep diving in wild, free-ranging beluga whales, *Delphinapterus leucas*. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 49(3):462–466.
- Martin, A. R., Smith, T. G., and Cox, O. P., 1998. Dive form and function in belugas, *Delphinapterus leucas*, of the eastern Canadian High Arctic. *Polar Biology*, 20(3):218–228.
- Martineau, D., Lagacé, A., Béland, P., and Desjardins, C., 1986. Rupture of a dissecting aneurysm of the pulmonary trunk in a beluga whale (*Delphinapterus leucas*). *Journal of Wildlife Diseases*, 22(2):289–294.
- Martineau, D., Béland, P., Desjardins, C., and Lagacé, A., 1987. Levels of organochlorine chemicals in tissues of beluga whales (*delphinapterus leucas*) from the st. lawrence estuary, quebec, canada. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 16(2):137–147.

- Martineau, D., Lagacé, A., Béland, P., Higgins, R., Armstrong, D., and Shugart, L. R., 1988. Pathology of stranded beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence Estuary, Québec, Canada. *Journal of Comparative Pathology*, 98(3):287–310.
- Martineau, D., De Guise, S., Fournier, M., Shugart, L., Girard, C., Lagacé, A., and Béland, P., 1994. Pathology and toxicology of beluga whales from the St Lawrence Estuary, Quebec, Canada: past, present and future. *Science of The Total Environment*, 154(2-3):201–215.
- Martineau, D., Lemberger, K., Dallaire, A., Labelle, P., Lipscomb, T. P., Michel, P., and Mikaelian, I., 2002. Cancer in Wildlife, a Case Study: Beluga from the St. Lawrence Estuary, Québec, Canada. *Environmental Health Perspectives*, 110(3):285–292.
- McKinney, M. A., De Guise, S., Martineau, D., Béland, P., Arukwe, A., and Letcher, R. J., 2006. Biotransformation of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in beluga whale (*Delphinapterus leucas*) and rat mammalian model using an in vitro hepatic microsomal assay. *Aquatic Toxicology*, 77(1):87–97.
- McKinney, M. A., Dietz, R., Sonne, C., De Guise, S., Skirnisson, K., Karlsson, K., Steingrimsen, E., and Letcher, R. J., 2011. Comparative hepatic microsomal biotransformation of selected PBDEs, including decabromodiphenyl ether, and decabromodiphenyl ethane flame retardants in Arctic marine-feeding mammals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(7):1506–1514.
- Meerts, I. A. T. M., Letcher, R. J., Hoving, S., Marsh, G., Bergman, A., Lemmen, J. G., van der Burg, B., and Brouwer, A., 2001. In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hydroxylated PBDEs and several polybrominated bisphenol A compounds. *Environmental Health Perspectives*, 109(4):399–407.
- Mercille, B. and Dagenais, J., 1987. *Revue de la biologie et de l'exploitation du lançon d'Amérique (Ammodytes americanus)*. Rapport manuscrit canadien des sciences halieutiques et aquatiques, No 1927, 49 p.
- Michaud, R., 1990. *Survols aériens pour l'estimation de la distribution saisonnière et des déplacements des bélugas*. Institut national d'écotoxicologie du Saint-Laurent, 91 p.
- Michaud, R., 1993. *Distribution estivale du béluga du Saint-Laurent; synthèse 1986 à 1992*. Ministère des pêches et des océans, Direction de la gestion des pêches et de l'habitat, Division de la gestion de l'habitat du poisson, 23 p.
- Michaud, R., 2005. Sociality and ecology of the odontocetes. Sexual segregation in vertebrates: ecology of the two sexes. (K. E. Ruckstuhl et P. Neuhaus. AU, Cambridge University Press) . pages 303–326.
- Mosnier, A., Lesage, V., Gosselin, J.-F., Lemieux Lefebvre, S., Hammill, M. O., and Doniol-Valcroze, T., 2010. Information relevant to the documentation of habitat use by st. lawrence beluga (*delphinapterus leucas*), and quantification of habitat quality. *Lawrence beluga*

- (*Delphinapterus leucas*), and quantification of habitat quality. *Department of Fisheries and Oceans Canada, Canadian Science Advisory Secretariat Research Document*, 98:35.
- Mosnier, A., Doniol-Valcroze, T., Gosselin, J.-F., Lesage, V., Measures, L. N., and Hammill, M. O., 2015. Insights into processes of population decline using an integrated population model: The case of the St. Lawrence estuary beluga (*delphinapterus leucas*). *Ecological modelling*, 314:15–31.
- Mosnier, A., Larocque, R., Lebeuf, M., Gosselin, J.-F., Dubé, S., Lapointe, V., Lesage, V., Lefavre, D., Senneville, S., and Chion, C., 2016. *Définition et caractérisation de l'habitat du béluga (Delphinapterus leucas) de l'estuaire du Saint-Laurent selon une approche écosystémique*. Pêches et océans Canada, 93 p.
- MPO, 2001. *Capelan de l'estuaire et du golfe du Saint-Laurent*. MPO- Sciences, Rapport sur l'état des stocks B4-03, 8 p.
- MPO, 2007a. *Compte-rendu de l'atelier de travail sur le béluga de l'estuaire du Saint-Laurent-revue de programme de suivi des carcasses*. Secrétariat canadienne de consultation scientifique du MPO, Compte rendu, 2007/005, 94 p.
- MPO, 2007b. *Revue de la structure, de l'abondance et de la distribution de *Sebastes mentella* et *S. fasciatus* dans le Canada atlantique dans le contexte des espèces en péril : mise à jour*. Secrétariat canadienne de consultation scientifique du MPO, Compte rendu, 2007/085, 110 p.
- MPO, 2012. *Programme de rétablissement du béluga (Delphinapterus leucas), population de l'estuaire du Saint-Laurent au Canada, Série de Programmes de rétablissement de la Loi sur les espèces en péril*. Pêches et Océans Canada, Ottawa, xi + 93 p.
- Munro, J., Gauthier, D., and Gagné, J. A., 1998. *Description d'une fratrie de hareng (*Clupea harengus* L.) à l'île aux Lièvres, dans l'estuaire moyen du Saint-Laurent*.
- Nelson, M. A., Quakenbush, L. T., Mahoney, B. A., Taras, B. D., and Wooller, M. J., 2018. Fifty years of Cook Inlet beluga whale feeding ecology from isotopes in bone and teeth. *Endangered Species Research*, 36:77–87.
- Neter, J., Kutner, M. H., Nachtsheim, C. J., and Wasserman, W., 1996. *Applied Linear Statistical Models*. Fourth edition, 318 p., Chicago:Irwin, USA.
- Neubauer, P. and Jensen, O. P., 2015. Bayesian estimation of predator diet composition from fatty acids and stable isotopes. *PeerJ*, 3:e920.
- Nozères, C., 2006. *Régime alimentaire du béluga, Delphinapterus leucas, de l'estuaire du Saint-Laurent, Canada, tel que révélé par l'analyse des acides gras du lard*. Mémoire de maîtrise, Département de biologie, Université Laval, Qc, Canada, 207 p.

- Pawlik, S. G., 2011. *Devenir des polybromodiphényléthers et des alkylphénols dans les filières de traitement des eaux usées: cas des fonctionnements optimisés par temps sec et dégradés par temps de pluie*. 298 p.
- Perrin, W. F., Würsig, B., and Thewissen, J. G. M., 2009. *Encyclopedia of marine mammals*. Academic Press.
- Phillips, D. L., Inger, R., Bearhop, S., Jackson, A. L., Moore, J. W., Parnell, A. C., Semmens, B. X., and Ward, E. J., 2014. Best practices for use of stable isotope mixing models in food-web studies. *Canadian Journal of Zoology*, 92(10):823–835.
- Pierce, G. J., Santos, M. B., Murphy, S., Learmonth, J. A., Zuur, A. F., Rogan, E., Bustamante, P., Caurant, F., Lahaye, V., Ridoux, V., Zegers, B. N., Mets, A., Addink, M., Smeenk, C., Jauniaux, T., Law, R. J., Dabin, W., Lopez, A., Alonso Farré, J. M., Gonzalez, A. F., Guerra, A., Garcia-Hartmann, M., Reid, R., Moffat, C. F., Lockyer, C., and Boon, J. P., 2008. Bioaccumulation of persistent organic pollutants in female common dolphins (*Delphinus delphis*) and harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from western European seas: geographical trends, causal factors and effects on reproduction. *Environmental Pollution*, 153(2):401–415.
- Pippard, L. and Malcolm, H., 1978. *White whales (Delphinapterus leucas). Observations on their distribution, population and critical habitats in the St. Lawrence and Saguenay Rivers*. Department of Indian and Northern Affairs, Parks Canada, 161 p.
- Plourde, S., Galbraith, P., Lesage, V., Grégoire, F., Bourdages, H., Gosselin, J.-F., McQuinn, I., and Scarratt, M., 2014. Ecosystem perspective on changes and anomalies in the Gulf of St. Lawrence: a context in support of the management of the St. Lawrence beluga whale population. *Canadian Science Advisory Secretariat, Research Document*, pages 2013/129: v + 29 p.
- Pompanon, F., Deagle, B. E., Symondson, W. O. C., Brown, D. S., Jarman, S. N., and Taberlet, P., 2012. Who is eating what: diet assessment using next generation sequencing. *Molecular ecology*, 21(8):1931–1950.
- Post, D. M., 2002. Using Stable Isotopes to Estimate Trophic Position: Models, Methods, and Assumptions. *Ecology*, 83(3):703–718.
- Raach, M., Lebeuf, M., and Pelletier, E., 2011. PBDEs and PCBs in the liver of the St Lawrence Estuary beluga (*Delphinapterus leucas*): a comparison of levels and temporal trends with the blubber. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(3):649–656.
- Rahm, S., Green, N., Norrgran, J., and Bergman, A., 2005. Hydrolysis of environmental contaminants as an experimental tool for indication of their persistency. *Environ Sci Technol*, 39(9):3128–3133.

- RECORD, 2011. *Méthodes isotopiques d'identification de l'origine des polluants métalliques et organiques dans les milieux : état de l'art et approche critique d'application*. Géosciences pour une terre durable (BRGM), Vol. 09-138/1A, 115 p.
- RECORD, 2012. *Substances émergentes, polluants émergents dans les déchets: analyse et prospective*. Vol. 09-138/1A, 182 p.
- Redding, L. E., Sohn, M. D., McKone, T. E., Chen, J.-W., Wang, S.-L., Hsieh, D. P. H., and Yang, R. S. H., 2008. Population physiologically based pharmacokinetic modeling for the human lactational transfer of pcb-153 with consideration of worldwide human biomonitoring results. *Environmental health perspectives*, 116(12):1629–1635.
- Reeves, R. R. and Mitchell, E., 1984. Catch history and initial population of white whales (*Delphinapterus leucas*) in the River and Gulf of St. Lawrence, Eastern Canada. *Le Naturaliste Canadien*, 111:63–121.
- Ridgway, S. H., Bowers, C. A., Miller, D., Schultz, M. L., Jacobs, C. A., and Dooley, C. A., 1984. Diving and blood oxygen in the white whale. *Canadian Journal of Zoology*, 62(11): 2349–2351.
- Ries, E. H., Traut, I. M., Paffen, P., and Goedhart, P. W., 1997. Diving patterns of harbour seals (*Phoca vitulina*) in the Wadden Sea, the Netherlands and Germany, as indicated by VHF telemetry. *Canadian Journal of Zoology*, 75(12):2063–2068.
- Robillard, A., Lesage, V., and Hammill, M. O., 2005. *Distribution and abundance of harbour seals (*Phoca vitulina concolor*) and grey seals (*Halichoerus grypus*) in the Estuary and Gulf of St. Lawrence during 1994-2001*. Fisheries and Oceans Canada.
- Rogers, H. R., 1996. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. International Symposium on Organic Contaminants in Sewage Sludges. *Science of the Total Environment*, 185(1-3):3–26.
- Ross, P. S., Couillard, M., C, Ikonomou, M. . G., Johannessen, S. C., Lebeuf, M., McDonald, R. W., and Tomy, G. T., 2009. Large and growing environmental reservoirs of Deca-BDE present an emerging health risk for fish and marine mammals. *Marine Pollution Bulletin*, 58(1):7–10.
- Rotander, A., Bavel, V. B., Polder, A., Rigét, F., Audunsson, G. A., Gabrielsen, G. W., Vikingsson, G., Bloch, D., and Dam, M., 2012. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine mammals from Arctic and North Atlantic regions, 1986–2009. *Environment International*, 40:102–109.
- RStudio Team, 2015. *RStudio: Integrated Development Environment for R*. RStudio, Inc., Boston, M.A. URL: <http://www.rstudio.com>.

- Santos, M. S., Alves, A., and Madeira, L. M., 2016. Chemical and photochemical degradation of polybrominated diphenyl ethers in liquid systems—a review. *Water research*, 88:39–59.
- Saucier, F. J. and Chassé, J., 2000. Tidal circulation and buoyancy effects in the St. Lawrence Estuary. *Atmosphere-Ocean*, 38(4):505–556.
- Savenkoff, C., Morin, B., Chabot, D., and Castonguay, M., 2006. Main prey and predators of redfish (sebastes spp.) in the northern gulf of st. lawrence during the mid-1980s, mid-1990s, and early 2000s. *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences*, No 2648.
- Schreer, J. F. and Kovacs, K. M., 1997. Allometry of diving capacity in air-breathing vertebrates. *Canadian Journal of Zoology*, 75(3):339–358.
- Seaman, G. A., Lowry, L. F., and J., F. K., 1982. Foods of beluga whales (*Delphinapterus leucas*) in Western Alaska. *Cetology*, 44:1–19.
- Sergeant, D. E., 1973. Biology of white whales (*Delphinapterus leucas*) in Western Hudson Bay. *Journal of the Fisheries Board of Canada*, 30(8):1065–1090.
- Sergeant, D. E. and Brodie, P. F., 1969. Body size in white whales, *Delphinapterus leucas*. *Journal of the Fisheries Board of Canada*, 26(10):2561–2580.
- Shaw, S. D., Brenner, D., Berger, M. L., Fang, F., Hong, C. S., Addink, R., and Hilker, D., 2008. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in harbor seals from the northwest Atlantic. *Chemosphere*, 73(11):1773–1780.
- Siddiqi, M. A., Laessig, R. H., and Reed, K. D., 2003. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): New Pollutants-Old Diseases. *Clinical Medicine & Research*, 1(4):281–290.
- Simond, A. E., Houde, M., Lesage, V., and Verreault, J., 2017. Temporal trends of PBDEs and emerging flame retardants in belugas from the St. Lawrence Estuary (Canada) and comparisons with minke whales and Canadian Arctic belugas. *Environmental Research*, 156:494–504.
- Sjares, B., Lebeuf, M., and Veinott, G., 2005. Harbour seals in Newfoundland and Labrador: a preliminary summary of new data on aspects of biology, ecology and contaminant profiles. *Canadian Science Advisory Secretariat, Research Document*, 2005/030: 42 p.
- Smith, H. R., 2009. *Fatty acid variation in beluga (Delphinapterus leucas) blubber: implications for estimating diet using fatty acids*. Vol. 70, No. 09, University of Washington, Oregon, USA, 122 p.
- Spitz, J., Dupuis, L., Becquet, V., Dubief, B., and Trites, A. W., 2015. Diet of the harbour seal *Phoca vitulina*: implication for the flatfish nursery in the Bay of Somme (English Channel, France). *Aquatic Living Resources*, 28(1):11–19.

- Stapleton, H. M., Kelly, S. M., Pei, R., Letcher, R. J., and Gunsch, C., 2008. Metabolism of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) by Human Hepatocytes in Vitro. *Environmental Health Perspectives*, 117(2):197–202.
- Stern, G. A. and Ikonomou, M. G., 2000. Temporal trends of pbdes in se baffin beluga: Increasing evidence of long range atmospheric transport. *Organohalogen Compounds*, 47: 81–84.
- Stewart, B. E. and Stewart, R. E., 1989. Delphinapterus leucas. *Mammalian Species*, 336: 1–8.
- Syvaranta, J. and Jones, R. I., 2009. Isotopic variability in lake littoral organisms presents a challenge for food web studies. *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie*, 30 (8):1193–1196.
- Tieszen, L. L., Boutton, T. W., Tesdahl, K. G., and Slade, N. A., 1983. Fractionation and turnover of stable carbon isotopes in animal tissues: implications for $\delta^{13}\text{C}$ analysis of diet. *Oecologia*, 57(1-2):32–37.
- Tollit, D. J., Steward, M. J., Thompson, P. M., Pierce, G. J., Santos, M. B., and Hughes, S., 1997. Species and size differences in the digestion of otoliths and beaks: implications for estimates of pinniped diet composition. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 54(1):105–119.
- Tollit, D. J., Black, A. D., Thompson, P. M., Mackay, A., Corpe, H. M., Wilson, B., Parijs, S. M. V., Grellier, K., and Parlene, S., 1998. Variations in harbour seal *Phoca vitulina* diet and dive-depths in relation to foraging habitat. *Journal of Zoology*, 244(2):209–222.
- Tomy, G. T., Pleskach, K., Oswald, T., Halldorson, T., Helm, P. A., MacInnis, G., and Marvin, C. H., 2008. Enantioselective Bioaccumulation of Hexabromocyclododecane and Congener-Specific Accumulation of Brominated Diphenyl Ethers in an Eastern Canadian Arctic Marine Food Web. *Environmental Science & Technology*, 42(10):3634–3639.
- Vander Zanden, M. J. and Rasmussen, J. B., 1996. A trophic position model of pelagic food webs: impact on contaminant bioaccumulation in lake trout. *Ecological Monographs*, 66 (4):451–477.
- Verner, M.-A., Charbonneau, M., López-Carrillo, L., and Haddad, S., 2008. Physiologically based pharmacokinetic modeling of persistent organic pollutants for lifetime exposure assessment: a new tool in breast cancer epidemiologic studies. *Environmental health perspectives*, 116(7):886–892.
- Verreault, J., Gabrielsen, G. W., Chu, S., Muir, D. C., Andersen, M., Hamaed, A., and Letcher, R. J., 2005. Flame retardants and methoxylated and hydroxylated polybrominated diphenyl ethers in two Norwegian arctic top predators: glaucous gulls and polar bears. *Environmental Science & Technology*, 39(16):6021–6028.

- Vetter, W., Stoll, E., Garson, M. J., Fahey, S. J., Gaus, C., and Muller, J. F., 2002. Sponge halogenated natural products found at parts-per-million levels in marine mammals. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 21(10):2014–2019.
- Vladykov, V. D., 1944. *Études sur les mammifères marins : chasse, biologie et valeur économique du marsouin blanc ou Béluga (Delphinapterus leucas) du fleuve et du golfe Saint-Laurent*. Contribution du Département des pêcheries. Département des pêcheries, Province de Québec, Québec, 194 p.
- Vladykov, V. D., 1946. *Études sur les mammifères aquatiques : nourriture du marsouin blanc ou béluga (Delphinapterus leucas) du fleuve Saint-Laurent*. Contribution du Département des pêcheries. Département des pêcheries, Province de Québec, Québec, 132 p.
- Voegelin, C. F., 1969. Review of contributions to anthropology: linguistics I (Algonquian). *American Anthropologist*, 71:366–367.
- Watts, P. Hauling out behaviour of harbour seals (*Phoca vitulina richardsi*) with particular attention to thermal constraints. M.sc. thesis, University of British Columbia, 1991.
- Wejis, L., Losada, S., Das, K., Roosens, L., Reijnders, P., Santos, J., Neels, H., Blust, R., and Covaci, A., 2009. Biomagnification of naturally-produced methoxylated polybrominated diphenyl ethers (MeO-PBDEs) in harbour seals and harbour porpoises from the Southern North Sea. *Environment International*, 35(6):893–899.
- White, R. D., Hahn, M. E., Lockhart, W. L., and Stegeman, J. J., 1994. Catalytic and immunochemical characterization of hepatic microsomal cytochromes P450 in beluga whale (*Delphinapterus leucas*). *Toxicology and applied pharmacology*, 126(1):45–57.
- Williams, R., Lacy, R. C., Ashe, E., Hall, A., Lehoux, C., Lesage, V., McQuinn, I., and Pourde, S., 2017. *Predicting Responses of St. Lawrence Beluga to Environmental Change and Anthropogenic Threats to Orient Effective Management Actions*. Canadian Science Advisory Secretariat.
- Yang, C., Huang, H., Chao, W., and Chang, B., 2015. Bacterial communities associated with aerobic degradation of polybrominated diphenyl ethers from river sediments. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(5):3810–3819.
- Yuan, Z., Wirgin, M., Courtenay, S., Ikonomou, M., and Wirgin, I., 2001. Is hepatic cytochrome P4501A1 expression predictive of hepatic burdens of dioxins, furans, and PCBs in Atlantic tomcod from the Hudson River Estuary? *Aquatic Toxicology*, 54(3-4):217–230.

Annexes

Annexe I. Living and feeding behaviours of the potential preys

Tableau 8: Habitudes alimentaires et comportementales des proies potentielles étudiées

Proie potentielle	Alimentation	Présence dans l'ESL	Références
Ver marin (<i>Alitta virens</i>)	Détritus animaux et végétaux	Présent toute l'année surtout dans les sables vaseux	Bourget (1997); Chabot et Rossignol (2003); Fontaine (2006)
Lançon d'Amérique (<i>Ammodytes americanus</i>)	Surtout des copépodes	Surtout présent dans l'estuaire en automne	Vladykov (1946); Mercille et Dagenais (1987)
Capelan (<i>Mallotus villosus</i>)	Surtout des copépodes et des euphausiides, des chaetognates et des ostracodes	Surtout présent dans l'estuaire au printemps, rare en été et absent en automne	Bailey et al. (1977); Vézina et al. (1981); Marchand (1997); Ménard (1998)
Hareng de l'Atlantique (<i>Clupea harengus</i>)	Surtout des copépodes	Surtout présent dans l'estuaire au printemps à l'Île-Verte et à l'Île aux Lièvres	Fortier et Gagné (1990); Munro et al. (1998)
Morue de l'Atlantique (<i>Gadus morhua</i>)	Capelans, crevettes, harengs, gadidés et sébastes	- Population dans le nord et le sud du golfe Saint-Laurent : fréquente des masses d'eau entre 2°C et 5°C. - Population dans le fjord Saguenay	Fréchet (1988); Rose et Leggett (1988)
Sébaste (<i>Sebastes mentella</i>)	Copépodes, euphausiides et de petits poissons	-Population dans le golfe du Saint-Laurent et du chenal Laurentien qui se concentre surtout dans l'estuaire maritime - Population dans le fjord du Saguenay	Dutil et al. (2003)
Poulamon atlantique (<i>Microgadus tomcod</i>)	Polychètes et petits poissons	Présent dans l'estuaire de février à septembre avec un pic d'abondance en été à l'Île-aux-Coudres -Population présente en été entre	Scott et Scott (1988)
Éperlan arc-en-ciel (<i>Osmerus mordax</i>)	Copépodes, gammarès, mysidacées et polychètes	Rivière-Ouelle et Métis -Population présente en été dans le fjord du Saguenay	Dutil et Fortin (1983); Lemieux (1996); Lecomte (1999)
Anguille d'Amérique (<i>Anguilla rostrata</i>)	Surtout de poulamons, d'organismes benthiques et de petits poissons	Une partie de la population reste dans annuellement dans l'estuaire moyen Migration jusqu'à la mer des Sargasses vers la fin de l'été et en automne	Dutil et Fortin (1983); Lapointe (1984); Gagnon et al. (1992); Castonguay et al. (1994); Lemieux et Michaud (1995); Lesueur (1996)

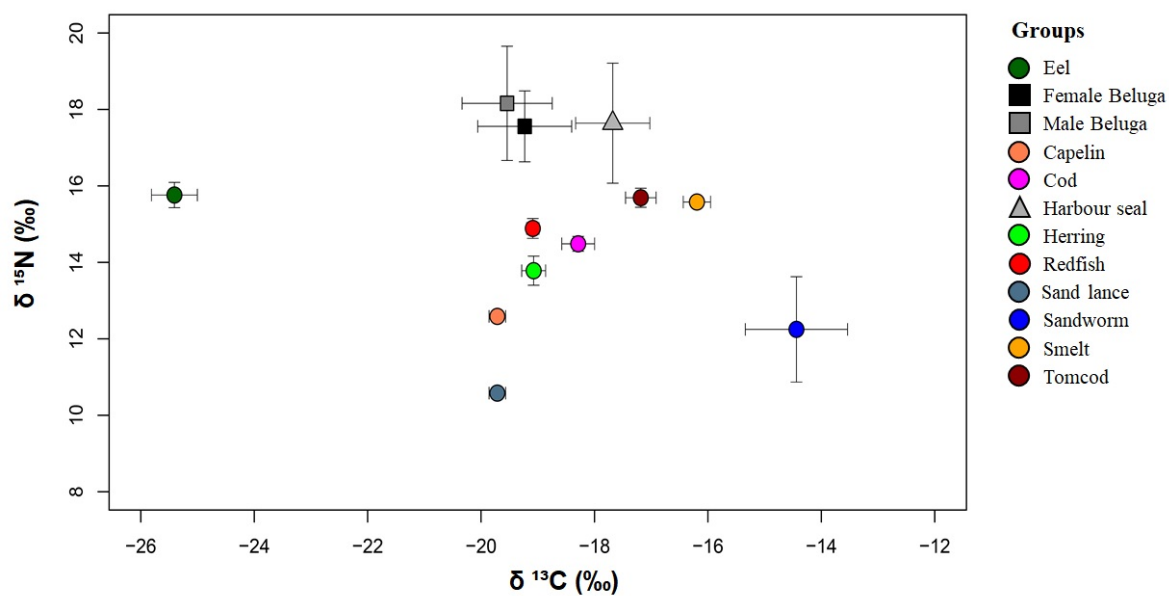


FIGURE 16: Trophic structure of St. Lawrence Estuary food web as determined from $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values (\pm SEM) among the different species.

Annexe II. Five compartments PBPK model of PBDEs

La modélisation toxicocinétique des PBDE chez les mammifères marins est complexe. Afin de donner un aperçu de la toxicocinétique chez les bélugas, la complexité du modèle a été limitée à cinq compartiments, soit le foie, la masse adipeuse, le tissu mammaire et les autres tissus. Le tissu mammaire a été ajouté étant donné qu'il représente une voie d'élimination supplémentaire chez les femelles bélugas.

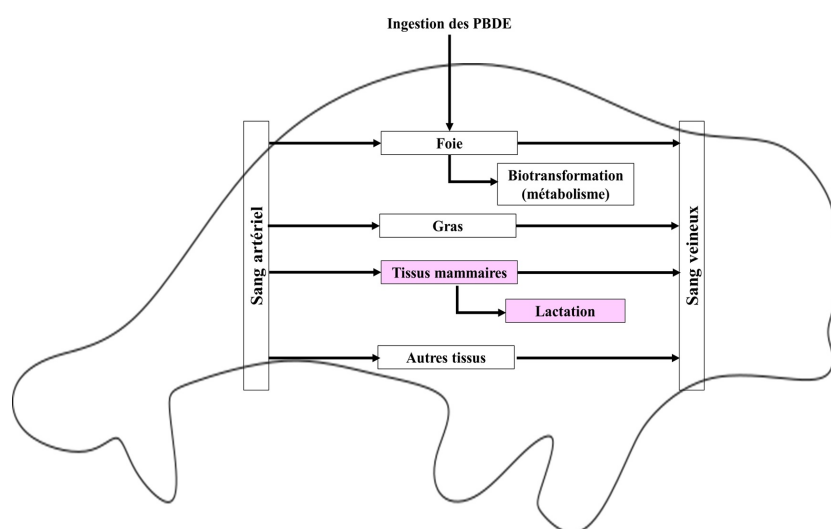


FIGURE 17: Modèle toxicocinétique à base physiologique des PBDE chez les bélugas à cinq compartiments (foie, masse adipeuse, tissu mammaire et autres tissus). L'élimination des congénères de PBDE via la lactation chez les femelles bélugas est représentée en rose. La figure a été adaptée de Redding et al. (2008) et de Hickie et al. (1999).

Le modèle classique de toxicocinétique à compartiments peut être décrit comme ceci :

$$Dose\ orale \xrightarrow{f_{abs}} TGI \xrightarrow{K_{abs}} CC \xrightarrow{K_{elim}} Excretion \quad (5.1)$$

Où f_{abs} représente la fraction absorbée (f_{abs}), K_{abs} est la constante d'absorption, TGI est le tractus gastrointestinal, CC est la charge corporelle et K_{elim} représente la constante

d'élimination de l'organisme. Le profil toxicocinétique peut varier en fonction de certains facteurs physiologiques tels que la grossesse, la lactation ou encore l'augmentation de la masse adipeuse. Ces facteurs viennent influencer les processus d'élimination (Verner et al., 2008).

Annexe III. Trophic magnification factors (TMFs)

Tableau 9: Trophic magnification factors (TMFs) for PBDE congeners and $\sum PBDEs$

BDE	TP vs LogBDE (eq.)	R^2	p^a	TMF^b
PBDEs	$Y = 0.72x - 1.09$	0.76	0.01	5.25
BDE17	$Y = 0.04x - 0.06$	0.16	ns	1.10
BDE28	$Y = 0.23x - 0.57$	0.71	0.01	1.70
BDE47	$Y = 0.69x - 1.22$	0.75	0.01	4.90
BDE49	$Y = 0.21x - 0.22$	0.36	0.04	1.62
BDE66	$Y = 0.18x - 0.46$	0.51	0.01	1.51
BDE99	$Y = 0.63x - 1.64$	0.74	0.01	4.27
BDE100	$Y = 0.55x - 1.20$	0.77	0.01	3.55
BDE153	$Y = 0.51x - 1.41$	0.86	0.01	3.24
BDE154	$Y = 0.48x - 1.22$	0.80	0.01	3.02
BDE155	$Y = 0.22x - 0.64$	0.78	0.01	1.66
BDE183	$Y = 0.10x - 0.26$	0.31	ns	1.26

^a p values reported at $\alpha = 0.05$; "ns" indicates no significance.

^b TMF values were based on the slope of the regression equations (Fisk et al., 2001)

Trophic magnification factors (TMFs) were calculated from the linear regression of natural log of PBDE congener concentrations ($\sum PBDE$) versus trophic position (TP) :

$$\text{Log } \sum PBDE = a + (b \times TP) \quad (5.2)$$

The slope (b) of the above equation was used to calculate TMF :

$$TMF = 10^b \quad (5.3)$$